

ZUR KONDENSATION
VON KIESELSÄUREN
UND ALKALISILICATEN IN
VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hansjürgen Lipke
aus Berlin

1972

D 188

ZUR KONDENSATION
VON KIESELSÄUREN
UND ALKALISILICATEN IN
VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hansjürgen Lipke
aus Berlin



1. Gutachter: Prof. Dr. H. Funk
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Frydrych

Tag der mündlichen Prüfung : 3. März 1972

Tag der Promotion :

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung, Problemstellung und Inhaltsübersicht	1
2. Untersuchungen zur Kondensation von Monokieselsäure in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Komplexierungsmethode	4
2,1. Die Monokieselsäurelösungen	4
2,11. Methoden der Herstellung von Kieselsäurelösungen	4
2,12. Zur Auswahl der Lösungsmittel	6
2,13. Die Herstellung der Monokieselsäurelösungen durch Auflösen von Dicalciummonosilicat	9
2,2. Die Untersuchung der Monokieselsäurekondensation mit der Molybdatreaktion	15
2,21. Die Entwicklung der Komplexierungsmethode aus der Molybdatreaktion	16
2,22. Zur Ausführung der Molybdatreaktion	19
2,23. Die Bestimmung des Kondensationsgrades gelöster Kieselsäuren mit der Komplexierungsmethode (Komplexierungskurven)	21

2,24. Die Molybdatreaktion als Mittel zur Bestimmung der Kondensationsgeschwindigkeit der Monokieselsäure (Stehzeitkurven)	27
2,3. Der Kondensationsverlauf der Monokieselsäure in den einzelnen Lösungsmitteln	30
2,31. Die Stehzeitkurven	31
2,32. Vergleiche mit anderen Arbeiten	42
2,33. Die Komplexbildungskurven	44
2,34. Einzelne Beobachtungen zum weiteren Kondensationsverlauf	52
3. Untersuchungen von Kieselsäurelösungen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie	56
3,1. Vorbemerkungen	56
3,2. Die Lokalisation der IR-Absorptionsbanden von Kieselsäuren	61
3,3. Erläuterungen zur Tabelle der Si-O -Schwingungszahlen	65
3,4. Zusammenfassende Betrachtungen	68
4. Untersuchungen zur Kondensation von Alkalisilicaten in nichtwässrigen Lösungsmitteln	70
4,1. Lösungen von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylenglykol	70
4,11. Zur Kondensationsstabilität des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	71
4,12. Die Kondensation des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylenglykol	75

4,13. Untersuchung des aus glykolischer Lösung erhaltenen Disilicates	77
4,14. Weitere Kondensationsversuche mit $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylenglykol	80
4,2. Kondensationsversuche mit $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Glyzerin	82
4,3. Kaliumsilicate aus glykolischer Lösung	83
5. Präparativer Teil und Arbeitsvorschriften	88
5,11. Darstellung von B-Dicalciummonosilicat	88
5,12. Darstellung von Dinatrium-dicalcium-disilicat	89
5,13. Darstellung von Pseudowollastonit	89
5,14. Darstellung von Tetrakalium-tetrahydrogen-tetrametasilicat	90
5,15. Umkristallisieren von Dinatrium-dihydrogen-monosilicat-8-Hydrat	91
5,16. Herstellung und Analyse eines glykohlhaltigen Disilicates	92
5,2. Arbeitsvorschrift für die Komplexierungsmethode	94
5,21. Benötigte Lösungen	94
5,22. Versuchsvorbereitung	95
5,23. Die eigentliche Durchführung der Komplexierungsmethode	96
6. Benutzte Geräte	98
7. Zusammenfassung	99
8. Literaturverzeichnis	101



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550817_0050

1. Einleitung, Problemstellung und Inhaltsübersicht

Vor einigen Jahren ist von Funk und Frydrych ¹⁾ ²⁾ eine neue Untersuchungsmethode in die Silicatchemie eingeführt worden. Mit dieser Methode, die letztlich auf der Reaktion zwischen Monokieselsäure und Molybdänsäure beruht, kann man an HCl-löslichen Silicaten ohne größeren apparativen Aufwand feststellen, ob die Anionen des Silicates einen einheitlichen Kondensationsgrad haben oder nicht. Weiterhin läßt sich in einigen Fällen bereits angeben, welcher Kondensationsgrad vorliegt. Unter Kondensationsgrad soll die Anzahl der Si-O-Si -Bindungen pro Molekül, beziehungsweise Ion verstanden werden.

Die Anwendung dieser Methode, die im Abschnitt 2,2 näher beschrieben wird, setzt voraus, daß die zu untersuchenden Silicate zuvor in Lösung gebracht werden. Das geschieht nach Funk ³⁾ ⁴⁾ durch eine Mischung von Chlorwasserstoff mit einem geeigneten Lösungsmittel. Durch diese Maßnahme werden die Silicate in die ihren Anionen entsprechenden freien Kieselsäuren übergeführt und diese Kieselsäuren sodann der Molybdatreaktion unterworfen.

Kieselsäuren kondensieren jedoch beim Stehenlassen; man muß also unmittelbar nach dem Auflösen des Silicates die von

Funk und Frydrych eingeführte Methode anwenden, wenn man den Kondensationsgrad des Silicatanions bestimmen will. Wird jedoch ein Silicat bekannten Kondensationsgrades gelöst, die hierbei entstandene freie Kieselsäure aber nicht sofort der Molybdatreaktion unterworfen, sondern die Molybdatreaktion nach bestimmten Zeiten auf Proben dieser Kieselsäurelösung angewandt, so erhält man ein Verfahren, den Kondensationsverlauf der betreffenden Kieselsäure in Abhängigkeit von der Zeit zu untersuchen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Kondensation von in Methanol gelöster Monokieselsäure zu verfolgen und mit dem Kondensationsablauf in Wasser und in weiteren Lösungsmitteln zu vergleichen. Zum Kondensationsverhalten der Monokieselsäure in den Lösungsmitteln Methanol und Dimethylformamid liegen einige unveröffentlichte Beobachtungen vor, aus denen hervorgeht, daß sowohl die Kondensationsgeschwindigkeit wie auch die Infrarotabsorptionsspektren der Monokieselsäure in den genannten Lösungsmitteln verschieden sind. Auch in dieser Arbeit wurden zur Deutung des unterschiedlichen Kondensationsverhaltens von Kieselsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln Infrarotspektren herangezogen und in einem weiteren Hauptteil behandelt.

Schließlich wurden noch mit verschiedenen Lösungsmitteln Versuche unternommen, ob sich in ihnen auch Silicate direkt, das heißt ohne Säurezusatz, lösen lassen. Dabei wurde festgestellt, daß sich das Silicat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylen-

glykol und in Glyzerin löst. Einige Untersuchungen zum Kondensationsverhalten von Natriumhydrogensilicaten und über die Bildung von Kaliumsilicaten in Glykol beschließen die vorliegende Arbeit.

2. Untersuchungen zur Kondensation von Monokieselsäure in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Komplexierungs- methode

2,1. Die Monokieselsäurelösungen

2,11. Methoden der Herstellung von Kieselsäurelösungen

Kieselsäuren sind als reine Substanzen nicht herstellbar, weil die Kieselsäuremoleküle außerordentlich leicht unter Wasseraustritt kondensieren. Dagegen sind Kieselsäuren in Lösung, wo die einzelnen Kieselsäuremoleküle sich über einen größeren Raum verteilen und zumeist durch Lösungsmittelteilchen getrennt sind, beständiger. Lösungen von Monokieselsäure und anderen definierten Kieselsäuren hat man früher dadurch herzustellen versucht, daß man Siliciumtetrachlorid mit Wasser zersetzt hat ⁵⁾ oder indem man wäßrige Natriumsilicatlösungen angesäuert ⁶⁾ beziehungsweise mit einem Kationenaustauscher in die freie Säure überführt hat oder die Alkylester von Mono- und Dikiesel-

säure mit verdünnter Schwefelsäure verseift hat ⁷⁾. In allen diesen Fällen erhält man mehr oder weniger weitgehend kondensierte Kieselsäuren und nach einiger Zeit eine äußerst feinteilige, röntgenamorphe Substanz mit nicht definiertem Wassergehalt, die im normalen Sprachgebrauch ebenfalls als "Kieselsäure" bezeichnet wird. Solche Substanzen, die meist als $\text{SiO}_2\text{-aq}$ formuliert werden, stellen Polykieselsäuren mit regelloser Vernetzung und zumeist unbekanntem und außerdem keineswegs einheitlichem Kondensationsgrad dar, die zudem noch adsorbiertes oder in Hohlräumen eingeschlossenes molekulares Wasser enthalten können. Ein solches Gemisch von Polykieselsäuren, das unter dem Namen "Aerosil" im Handel erhältlich ist, wurde beispielsweise für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Calcium- und Kaliumsilicate benutzt.

Alle die aufgeführten, früher angewendeten Verfahren, die Lösungen von definierten Kieselsäuren liefern sollten, haben den Nachteil, daß der erforderliche Zeitbedarf der Herstellung unter den angewandten Reaktionsbedingungen zu groß ist, um definierte Kieselsäuren zu liefern, denn es tritt bereits während der Herstellung Kondensation ein. Lösungen definierter Kieselsäuren wurden erst dadurch erhalten und als unterschiedlich nachgewiesen, daß Silicate einheitlichen Kondensationsgrades in Chlorwasserstoff-Lösungsmittel-Mischungen unter bestimmten Bedingungen gelöst wurden ^{3) 4) 8)}. Die in dieser Arbeit untersuchten Kieselsäurelösungen sind so hergestellt worden.

2,12. Zur Auswahl der Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für Kieselsäuren, die durch Umsetzung von Silicaten mit geeigneten Protonendonatoren hergestellt werden, sind zunächst nur solche Flüssigkeiten verwendbar, die aus dipolaren Molekülen bestehen, da sich andernfalls die Kieselsäuren und die Kationen des verwendeten Silicates überhaupt nicht lösen würden. Weiterhin muß sich aus dem Lösungsmittel mit Chlorwasserstoff eine Mischung bestimmter Konzentration herstellen lassen, die dann wenigstens einigermaßen - nämlich so lange, wie die Kondensation beobachtet wird - beständig ist.

Eine weitere Einschränkung in der Auswahl der Lösungsmittel ergibt sich dadurch, daß nicht alle Lösungsmittel, wie beispielsweise Amine, ihre zugehörigen Hydrochloride lösen, so daß man keine Chlorwasserstoffmischungen bereiten kann.

Amide weisen den genannten Nachteil zwar ebenfalls auf, die Hydrochloridlösungen der in dieser Arbeit verwendeten Amide neigten jedoch zur Übersättigung. So beträgt nach eigenen Beobachtungen die Löslichkeit des Formamid-hydrochlorids in Formamid ungefähr 2 mol/l. Nach 5 Wochen fällt die titrierbare Menge Chlorwasserstoff in Formamid auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes und erst nach längerer Zeit kristallisiert das Hydrochlorid in langen Nadeln aus.

Die Löslichkeit des Dimethylformamid-hydrochlorids in Dimethylformamid beträgt bei frisch hergestellten Lösungen, gleichfalls nach eigenen Beobachtungen, ungefähr 3 mol/l. Auch die Hydrochloridlösungen des Dimethylformamids und die des Tetramethylharnstoffs neigen zur Übersättigung, so daß man Chlorwasserstoffmischungen mit der - wie im nächsten Abschnitt noch erläutert wird - nötigen Konzentration von 0,852 mol/l herstellen kann.

Schließlich sind Lösungsmittel, die von Chlorwasserstoff chemisch verändert werden, wie beispielsweise Ketone, für die hier durchgeführten Untersuchungen nicht zu gebrauchen.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurden die in der Tab.1 zusammengestellten Lösungsmittel für die Monokieselsäurelösungen ausgewählt.

Wasser	$\text{HO} - \text{H}$
Methanol	$\text{HO} - \text{CH}_3$
Äthanol	$\text{HO} - \text{C}_2\text{H}_5$
Äthylenglykol	$\text{HO} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{H}$
Äthylenglykol-monomethyläther	$\text{HO} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_3$
Äthylenglykol-monoäthyläther	$\text{HO} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$
Tetrahydrofuran	$\text{[C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4\text{]}$
Formamid	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH} = \text{O}$
Dimethylformamid	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{CH} = \text{O}$
Tetramethylharnstoff	$\text{[}(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{]}_2\text{C} = \text{O}$
Dimethylsulfoxid	$(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$

Tab.1 Die für die Monokieselsäurelösungen verwendeten
Lösungsmittel, nach ihrer chemischen Struktur geordnet

2,13. Die Herstellung der Monokieselsäurelösungen durch Auflösen von Dicalciummonosilicat

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Monokieselsäurelösungen diente die β -Form des Dicalciummonosilicates $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, das durch mehrstündiges Erhitzen von Calciumcarbonat CaCO_3 und Aerosil $\text{SiO}_2\cdot\text{aq}$ bei 1250°C im Molverhältnis $n_{\text{CaO}} : n_{\text{SiO}_2} = 2 : 1$ hergestellt worden war und vor jedem Gebrauch noch einmal durchgeglüht wurde.

Zur Umsetzung des Dicalciumsilicates mit Chlorwasserstoff wurden Lösungen verwendet, die durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas in das betreffende wasserfreie Lösungsmittel erhalten wurden. Hierbei wurde Chlorwasserstoff im Überschuß zugegeben, seine Konzentration durch Titration mit Natronlauge ermittelt und anschließend mit der berechneten Lösungsmittelmenge auf eine Chlorwasserstoffkonzentration von $0,852 \text{ mol/l}$ verdünnt. Mit diesem Wert liegt genau diejenige Konzentration vor, die ausreicht, um mit 45 ml dieser Lösung $1,435 \text{ g}$ ($= 8,33 \text{ mmol}$) Dicalciummonosilicat aufzulösen und der so entstandenen Monokieselsäurelösung noch eine Chlorwasserstoffkonzentration von $0,1 \text{ mol/l}$ zu verleihen.

Die Auflösung des Dicalciummonosilicates wurde unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt. Um Zersetzung des Ausgangsmaterials zu vermeiden, erfolgte das Abwiegen des fein gepulverten Silicates unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Sodann wurde die Einwaage mit 4 ml des jeweiligen Lösungsmittels benetzt, abgekühlt und unter intensiver Durchmischung mit der gekühlten Lösungsmittel-Chlorwasserstoffmischung bei 0 °C aufgelöst. Benetzung mit dem reinen Lösungsmittel und kräftige Durchmischung bei der Auflösung sollten verhindern, daß örtlich zu hohe Kieselsäure- und gleichzeitig zu geringe Chlorwasserstoffkonzentrationen auftreten. In solchen Fällen geht aus dem Monosilicat nur primär die zugehörige Monokieselsäure in Lösung, kondensiert im säurefreien Medium aber sehr rasch. Bekanntlich kondensieren wäßrige Kieselsäurelösungen am Neutralpunkt oder in dessen Nähe am schnellsten.

Trotz intensiver Durchmischung blieben in einigen Fällen geringe Anteile einer festen Substanz ungelöst; von diesen wurde - je nach Viskosität des verwendeten Lösungsmittels - abfiltriert oder abgesaugt und die effektiv gelöste Kieselsäuremenge bestimmt. Die so hergestellten Monokieselsäurelösungen hatten ein Volumen von 50 ml und enthielten in 1 ml diejenige Menge Monokieselsäure, die 10 mg SiO_2 entsprach, dazu enthielt die Lösung 0,1 mol/l Chlorwasserstoff. Die Chlorwasserstoffkonzentration ließ sich in allen Fällen - selbst bei der Verwendung von Amiden als Lösungsmittel -

durch Titration einer Probe mit 0,1 n wäßriger Natronlauge und Methylrot als Indikator ermitteln.

Zur Konstanthaltung der Temperatur wurden die kondensierenden Kieselensäurelösungen gut verschlossen in einem Trockenschrank bei 27 °C stehen gelassen.

Damit sollten von den möglichen Kondensationsbeeinflussenden Faktoren

die Chlorwasserstoffkonzentration,
die Monokieselsäurekonzentration,
die Kondensationstemperatur und
die Art der Kationen

konstant gehalten werden und nur das Lösungsmittel variiert werden, so daß alle Unterschiede im Kondensationsverhalten nur auf den Einfluß des jeweils verwendeten Lösungsmittels zurückzuführen wären. Die angestrebten Konzentrationen an Monokieselsäure und Chlorwasserstoff konnten jedoch nur angenähert erreicht werden, weil sich nicht immer das eingewogene Silicat genügend schnell löste und wegen der ungelöst bleibenden Silicatanteile weniger Chlorwasserstoff als berechnet verbraucht wurde. In der folgenden Tab.2 sind Angaben über die Konzentrationen von Chlorwasserstoff und Kieselensäure sowie über die Dauer der Auflösung und der Masse von 1 ml Kieselensäurelösung zusammengestellt worden.

Lösungsmittel	T_A	m_O	$m_{O,L}$	c_{HCl}
Wasser	1 -	10,23	1,000	0,086
Methanol	3 +	10,57	0,837	0,104
Äthanol	$\frac{1}{2}$ -	9,28	0,822	0,128
Äthylenglykol	4 +	10,58	1,216	0,185
" Ultraschall	4 ^{*)} -	9,55	1,025	0,170
Äthylenglykol-monomethyläther	1 -	9,70	0,995	0,117
Äthylenglykol-monoäthyläther	1 -	9,75	0,942	0,128
Tetrahydrofuran	2 +	6,20	0,888	0,252
Formamid	$3\frac{1}{2}$ +	4,93	1,162	0,438
" Wiederholung	3 +	5,93	1,133	0,130
Dimethylformamid	1 +	9,88	0,977	0,350
Tetramethylharnstoff	4 +	10,50	1,002	0,140
" Wiederholung	4 +	10,72	0,972	0,126
Dimethylsulfoxid	2 -	10,00	1,114	0,113

Tab.2 Angaben zu den untersuchten Monokieselsäurelösungen.

T_A Auflösungszeit [min] - ohne, + mit Filtration von Ungelöstem; ^{*)} Beschallungsdauer [min];

m_O Masse der Kieselsäure [mg SiO_2], die in $m_{O,L}$ g

Lösung enthalten ist; c_{HCl} HCl-Konzentration [mmol HCl / g Lösung]

Die Auflösung des Dicalciummonosilicates gestaltete sich bei den Lösungsmitteln Glykol, Tetrahydrofuran, Formamid und Tetramethylharnstoff besonders schwierig.

In Glykol war mit der Molybdatreaktion - ihre Wirkungsweise wird in den nächsten Abschnitten ausführlich beschrieben - eine unverhältnismäßig schnelle Kondensation der Monokieselsäure zu erkennen. Es wurde anfangs vermutet, daß sich durch die Viskosität des Glykols*) eine zu hohe Konzentration an Monokieselsäure und eine zu geringe Chlorwasserstoffkonzentration in unmittelbarer Nähe des Silicates während des Auflösungsvorganges durch bloßes Rühren nicht vermeiden ließe. Deshalb wurde in einem zweiten Versuch die Auflösung des Dicalciummonosilicates unter Ultraschalleinwirkung vorgenommen, womit eine bessere Durchmischung erreicht werden sollte. Zwar wurde mit der Beschallung eine vollständige Auflösung des Silicates erreicht, aber die Dauer der Auflösung und die Kondensationsgeschwindigkeit der Monokieselsäure änderten sich kaum.

In Tetrahydrofuran konnte nur ein Teil des eingewogenen Dicalciummonosilicates in Lösung gebracht werden, denn nach zwei Minuten schien sich nichts mehr zu lösen. Von dem ungelöst gebliebenen Rest wurde sodann abfiltriert. Die schlechte Auflösbarkeit des Dicalciummonosilicates in dem

*) 55 cP bei 0 °C, 32 cP bei 10 °C, 19,9 cP bei 20 °C, 13,2 cP bei 30 °C. Zum Vergleich: Wasser 1 cP bei 20 °C 9)

Äther Tetrahydrofuran wird auf die Schwerlöslichkeit des Calciumchlorids, das bei der Umsetzung des Dicalciummonosilicates mit Chlorwasserstoff entsteht, zurückgeführt. In Formamid konnte ebenfalls nur ein Teil der Einwaage innerhalb der üblichen Auflösungszeiten in Lösung gebracht werden. Außerdem wurden mit der Molybdatreaktion beträchtlich streuende Werte erhalten, die eine Wiederholung des Kondensationsversuches ratsam erscheinen ließen. Zur Auflösung des Dicalciummonosilicates für den Wiederholungsversuch wurde eine Formamid-hydrochlorid-lösung benutzt, mit der bereits beim ersten Versuch gearbeitet worden war, die aber mittlerweile 112 Tage gestanden hatte. Jedoch streuten auch im Wiederholungsversuch die gemessenen Werte zu stark, als daß sich ein eindeutiger Kurvenverlauf angeben ließe. Wahrscheinlich kondensiert die Monokieselsäure im Wiederholungsfalle schneller, was dann auf kondensationsbeschleunigende Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels zurückzuführen sein dürfte.

In Tetramethylharnstoff wurden mit die längsten Auflösungszeiten beobachtet. Sie betrugen etwa vier Minuten. Aus der Kieselsäurelösung in Tetramethylharnstoff beginnt nach zwei Stunden Stehzeit die Abscheidung eines kristallinen Niederschlags. Hierbei handelt es sich nicht um irgendwelche silicathaltigen Substanzen, denn die später vorgenommene SiO_2 -Gehaltsbestimmung aus der Tetramethylharnstofflösung ergibt den nach der Einwaage zu erwartenden Wert.

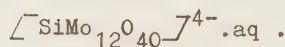
2,2. Die Untersuchung der Monokieselsäurekondensation mit der Molybdatreaktion

Die durch Auflösen von Dicalciummonosilicat mit Chlorwasserstoff-Lösungsmittel-Gemischen hergestellten Monokieselsäurelösungen wurden auf den Kondensationsverlauf hin untersucht, indem den Kiesel säurelösungen Proben entnommen wurden, die mit einer angesäuerten Molybdatlösung zur Reaktion gebracht wurden. Aus der Messung der Geschwindigkeit, mit der die Bildung der Molybdatokieselsäure erfolgt, läßt sich auf Größe und Einheitlichkeit des Kondensationsgrades von Kiesel säureanionen schließen. Die Molybdatreaktion und das zugehörige Auswertungsverfahren werden als Komplexierungsmethode bezeichnet.

2,21. Die Entwicklung der Komplexierungsmethode aus der Molybdatreaktion

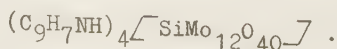
Die Beobachtung, daß Kieseisäuren mit Molybdänsäure reagieren, ist zuerst von Knop ¹⁰⁾ beschrieben worden. Er stellte fest, daß beim Zusammengeben der farblosen, salpetersauer gemachten Lösungen von Wasserglas und Ammonmolybdat ein Gelbwerden der Reaktionsmischung erfolgte.

Die Analyse von Salzen dieser gelben Verbindung und die in geschmolzenem Glaubersalz vorgenommene Molmassenbestimmung ergab ¹¹⁾ ¹²⁾ für das gelbgefärbte Anion der Verbindung die Formel



Dieser Molybdatokieselsäurekomplex läßt sich mit organischen Fasen leicht ausfällen. Auf der quantitativen Fällung des Komplexes mit Chinolin beruhen eine gravimetrische ¹³⁾ und eine volumetrische ¹⁴⁾ Bestimmungsmethode für säurelösliche Silicate.

Der mit Chinolin ausgefällte Niederschlag entspricht nach Armand und Berthouix ¹³⁾ genau der Formel



Aus der Tatsache, daß nur Molybdatkomplexe der Monokieselsäure bekannt sind, geht hervor, daß unmittelbar nur die Monokieselsäure mit Molybdänsäure reagiert.

Derselbe Molybdatokieselsäurekomplex wird aber nicht nur von der Monokieselsäure, sondern auch von Oligokieselsäuren gebildet. Bereits Weitz ¹⁵⁾ vermutete, daß der Bildung des Molybdatkomplexes aus kondensierten Kieselsäuren Hydrolysereaktionen nach



vorangegangen sein müssen, die bis zum Monomeren $\text{Si}(\text{OH})_4$ geführt haben, und außerdem, daß die Komplexierung umso langsamer verläuft, je höher der Kondensationsgrad der vorliegenden Kieselsäure ist.

Alexander ⁷⁾ begann mit Versuchen, den Verlauf der Umsetzung von einigen Kieselsäuren mit Molybdänsäure in Abhängigkeit von der Zeit zu messen und gab für vermeintliche Mono- und Dikieselsäure Zeitgesetze erster Ordnung an. Funk und Frydrych ^{1) 8)} konnten den vorher nur vermuteten Zusammenhang zwischen Kondensationsgrad und Komplexierungsgeschwindigkeit dadurch messen und festlegen, daß sie zum ersten Mal Lösungen mit definierten einheitlichen Kieselsäuren unterschiedlichen Kondensationsgrades herstellen konnten. Frydrych ²⁾ untersuchte die optimalen Bedingungen für einen schnellen Ablauf der Komplexierungsreaktion, die in dieser Arbeit als Standardbedingungen Verwendung fanden.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Molybdatokieselsäure wurde auch von Thilo, Wieker und Stade ¹⁶⁾ unter anderen Bedingungen mit verschiedenen Kieselsäuren kolorimetrisch untersucht.

2,22. Zur Ausführung der Molybdatreaktion

Zur Komplexierung der Monokieselsäure ist nicht die Lösung jeder Molybdänsäure gleich gut befähigt. Am schnellsten entsteht der Komplex $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ mit einer Molybdänsäure, deren Azidifizierungsgrad 1,5 bis 1,68 beträgt ²⁾. Unter dem Azidifizierungsgrad versteht man das Verhältnis der Konzentrationen der Hydroniumionen und der Monomolybdatationen; es ist also:

$$\text{Azidifizierungsgrad} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{MoO}_4^{2-}]}$$

Alle anderen Azidifizierungsgrade geben mit Monokieselsäure kleinere Komplexierungsgeschwindigkeiten, und zwar umso geringere, je weiter diese Azidifizierungsgrade von den genannten optimalen Werten entfernt liegen.

Mit dieser p_H -Abhängigkeit der Komplexierungsgeschwindigkeit besitzt man ein Mittel, die Geschwindigkeit der noch nicht zu Ende gelaufenen Reaktion nach beliebiger Zeit auf praktisch Null zu bringen. Hierdurch ist man in der Lage, kinetische Messungen vorzunehmen. Den Abbruch des Komplexbildungsvorganges nach einer festgesetzten Zeit erreicht

man durch Verschiebung des Azidifizierungsgrades von 1,5 auf etwa 2, indem man eine entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure (32 %ig) in einem Guß zur Reaktionslösung gibt. Im sauren Milieu ist der Molybdatokieselsäurekomplex beständig, so daß man die Komplexierung in der beschriebenen Weise abbrechen kann, den gebildeten Komplex aber nicht zerstört. Eine Zersetzung des Komplexes erfolgt erst im alkalischen Bereich unter Bildung von MoO_4^{2-} -Ionen. Unter Einbeziehung vorstehend geschilderten Reaktionsverhaltens wurde folgendermaßen weitergearbeitet: Nach Beendigung der Komplexierung wurde durch Zugabe von Chinolinhydrochlorid-lösung das Chinolinsalz der Molybdatokieselsäure ausgefällt, nach mehrstündigem Stehen im Dunklen dann abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Der Niederschlag wurde dann in 10 ml 1 n Natronlauge gelöst und der nicht zur Bildung von Monomolybdat MoO_4^{2-} verbrauchte Laugenüberschuß mit 0,5 n Salzsäure zurücktitriert.

2,23. Die Bestimmung des Kondensationsgrades gelöster
Kieselsäuren mit der Komplexierungsmethode
(Komplexierungskurven)

Die zur Komplexierung verwendete angesäuerte Molybdatlösung wird in so großem Überschuß zugegeben (Molverhältnis $n_{\text{Mo}} : n_{\text{Si}} = 68 : 1$), daß die Veränderung der Molybdänsäurekonzentration während des Komplexierungsvorganges keine feststellbare Verringerung der Komplexierungsgeschwindigkeit ergibt, so daß also die Komplexierungsgeschwindigkeit nur durch den Kondensationsgrad der vorgelegten Kieselsäure beeinflußt wird.

Werden die verschiedenen - willkürlich gewählten - Komplexierungszeiten auf der Abszisse eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen, die zugehörigen prozentualen Anteile an komplexierter Kieselsäure auf der Ordinate, so erhält man bei logarithmischer Ordinatenenteilung für Kieselsäuren mit einheitlichem Kondensationsgrad Geraden, die - je nach Kondensationsgrad - verschiedene Steigungen besitzen ¹⁾. Geraden erhält man deswegen, weil die Komplexierung nach der oben beschriebenen Arbeitsweise zu einer pseudomolekularen Reaktion gemacht worden ist und eine derartige Reaktion läuft nach einer logarithmischen Funktion ab.

Um reproduzierbare Komplexierungswerte zu erhalten, ist die Einwaage an zu lösendem Silicat in einem bestimmten Bereich zu halten. Es wurde eine solche Silicatmenge pro Komplexierungsvorgang eingewogen - beziehungsweise aus Kieselsäurelösungen ein solches Volumen entnommen - , daß der SiO_2 -Gehalt 12 mg nicht übersteigt.

Die Gesamtmenge an Kieselsäuren einer Probe - stets als SiO_2 berechnet und als G_0 -Wert bezeichnet - wurde gravimetrisch durch Abrauchen mit Salzsäure oder durch ein zehn Minuten langes Komplexieren einer Probe der Lösung bei 80°C erhalten, wenn die Probe bald nach Herstellung der Kieselsäurelösung dieser entnommen wird.

Benutzt man in dem bereits erwähnten Koordinatensystem mit der logarithmisch geteilten Ordinate als Maß für die Steigung der Komplexierungsgeraden verschieden hoch kondensierter Kieselsäuren die Halbwertszeiten t_H , nach denen also 50 % der jeweils vorliegenden Kieselsäure komplexiert wurden, so sind nach eigenen Messungen folgende Werte, die mit denen von Funk und Frydrych angegebenen ¹⁾ übereinstimmen, ermittelt worden:

Monokieselsäure :	$t_H = 5,5$	sec,
Dikieselsäure :	$t_H = 21$	sec,
Zyklotriekieselsäure :	$t_H = 38$	sec,
Zyklotetrakieselsäure:	$t_H = 83$	sec.

Liegen Kieselsäuregemische vor, so lassen sich die aufgetragenen Komplexbildungswerte durch Kurven verbinden, die zur Abszisse konkav geneigt sind. Das läßt sich an einem Beispiel verdeutlichen. Es sind die Komplexbildungskurven einiger Gemische von Mono- und Dikieselsäure berechnet und gezeichnet worden. Bei der Berechnung wurde wie folgt verfahren: Ist bei einem Komplexbildungsvorgang c die Menge einer definierten unkomplexierten Kieselsäure, $G_0 - c$ die dazugehörige Menge komplexierter Kieselsäure und schließlich G_0 die Gesamtmenge, so ist die Abnahme an unkomplexierter Kieselsäure in der Zeit t der noch vorhandenen Menge proportional: $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$. Unter Einbeziehung der Halbwertszeit $t_H = \frac{\ln 2}{k}$ und der Umrechnung auf den dekadischen Logarithmus ergibt sich:

$$\lg \frac{c}{G_0} = - \frac{0,30103}{t_H} \cdot t$$

Mit den Halbwertszeiten $t_{H_0} = 5,5$ sec für Mono- und $t_{H_1} = 21$ sec für Dikieselsäure lassen sich in diesem Beispiel die relativen Mengen an unkomplexierter Kieselsäure $\frac{c}{G_0}$ für beliebige Zeiten ausrechnen. Da man mit der Molybdatreaktion jedoch die Mengen an komplexierter Kieselsäure erfaßt, muß man den Ausdruck hierfür, $1 - \frac{c}{G_0}$, bilden. Diese $(1 - \frac{c}{G_0})$ -Werte ergeben in Abhängigkeit von der Zeit für die reinen Komponenten (Kieselsäuren einheitlichen Kondensationsgrades) in dem Koordinatensystem mit der logarithmisch geteilten

Ordinate Geraden. Für Gemische werden die $(1 - \frac{c}{G_0})$ -Werte noch mit den Prozentsätzen der betreffenden Bestandteile multipliziert und dann addiert. Es ergeben sich dann im genannten Koordinatensystem Kurven (Abb.1). Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Kurven im Nullpunkt des Koordinatensystems die Steigung der Geraden der Monokieselsäure besitzen, dann von diesen Geraden je nach Prozentgehalt an Dikieselsäure mehr oder weniger schnell abweichen und sich asymptotisch Parallelen zu der Dikieselsäuregeraden nähern. Die Verlängerung der Parallelen schneidet die Ordinate bei dem Prozentsatz der Mischung.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch auf Mischungen aus mehreren Kieselsäuren anwenden. In allen Fällen nähern sich die Komplexbildungskurven schließlich asymptotisch einer Parallelen zur Komplexbildungsgeraden der höchstkondensierten Kieselsäure. Steigung und Prozentsatz der am höchsten kondensierten Kieselsäure sollten sich - sofern genügend Meßpunkte vorliegen - stets angeben lassen.

Bei der Untersuchung auf den Kondensationsgrad von Kieselsäuregemischen sind demnach drei Fälle anzutreffen:

1. Die Komplexbildungswerte lassen sich auf einer Geraden anordnen. Es liegt dann eine Kieselsäure einheitlichen Kondensationsgrades vor und die Halbwertszeit, als eine für den Kondensationsgrad charakteristische Größe, läßt sich unmittelbar aus dem Diagramm ablesen.
2. Die Komplexbildungskurve ist anfangs gekrümmt und geht in

eine Gerade über. Diese Gerade gibt den Kondensationsgrad und den Prozentgehalt der höchstkondensierten Kieselsäure des Gemisches wieder. Umgekehrt gilt: Befindet sich ein geradliniges Kurvenstück in der Komplexbildungskurve, so ist diese Gerade der am höchsten kondensierten Kieselsäure der Mischung zuzuordnen. Mittels Parallelverschiebung durch den Nullpunkt des Koordinatensystems läßt sich die Halbwertszeit der Komplexbildungsreaktion dieser Kieselsäure feststellen.

3. Die Komplexbildungskurve ist durchweg gekrümmt. Dann reicht offensichtlich die Anzahl der Meßwerte noch nicht aus, um die höchstkondensierte Kieselsäure zu identifizieren.

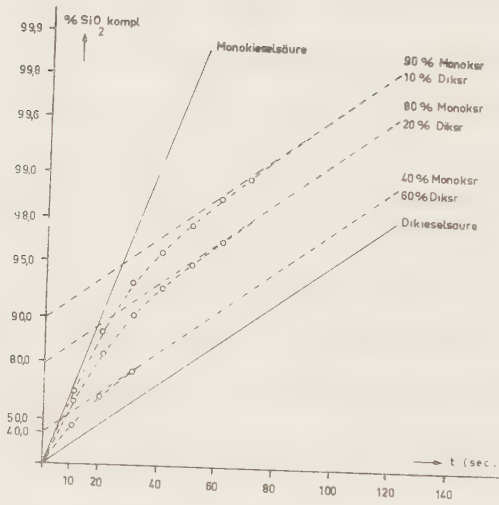


Abb.1 Komplexierungskurven von Gemischen aus Mono- und Dikieselsäure. Reine Komponenten: ausgezogen, Gemische: gestrichelt. (Die Komplexierungswerte der reinen Kieselsäuren sind gemessen, die der Kieselsäuregemische berechnet worden.)

2,24. Die Molybdatreaktion als Mittel zur Bestimmung der Kondensationsgeschwindigkeit der Monokieselsäure (Stehzeitkurven)

Wie im Abschnitt 2,21 gezeigt worden ist, reagiert unmittelbar nur die Monokieselsäure mit Molybdänsäure. Unter genau festgelegten Reaktionsbedingungen werden von einer Monokieselsäurelösung beispielsweise - wie man der Abbildung 1 entnehmen kann - in 30 Sekunden 98 % der vorhandenen Monokieselsäuremenge komplexiert, das heißt in den Molybdatokieselsäurekomplex überführt.

Weil die Monokieselsäure jedoch nicht kondensationsbeständig ist, geben nur frisch hergestellte Monokieselsäurelösungen diesen Komplexierungswert. Beim Stehenlassen nimmt die Konzentration der Monokieselsäure durch Kondensation - zunächst zur Dikieselsäure - ab und die 30 sec-Werte werden somit im Laufe der Zeit kleiner.

Als Kondensationsbeginn (Stehzeit $T_{St} = 0$) wurde der Zeitpunkt gewählt, an dem sich die Hauptmenge des Dicalciummonosilicates gerade gelöst hatte. Dieser Zeitpunkt trat je nach Lösungsmittel 1/2 bis 4 Minuten nach dem Zusammengeben der Chlorwasserstoff-Lösungsmittel-Mischung und der Lösungsmittel-Silicat-Suspension ein (Tab.2) und war durch das Klarwerden

der vorher milchig-trüben Reaktionsmischung gut zu erkennen gewesen.

Anfangs alle 5 oder 6 Minuten, dann alle 15, 30 und schließlich 60 Minuten wurde zur Komplexierung 1 ml der Kieselsäurelösung mit einer Pipette entnommen und die ausfließende Lösungsmenge ausgewogen. Eine Volumenmessung allein erwies sich wegen des kleinen Volumens, das der Lösung entnommen wurde, und wegen der unterschiedlichen Viskosität der einzelnen Lösungen als zu ungenau.

Die zu verschiedenen Stehzeiten entnommenen Proben wurden - wie schon erwähnt - 30 Sekunden lang komplexiert und die so erhaltenen Werte zum G_0 -Wert, dem Gesamtgehalt an SiO_2 aller Kieselsäuren einer 1 ml-Probe, in Beziehung gesetzt. Da sich aber die Proben gewichtsmäßig unterschieden, wurden die 30 sec-Werte und auch die G_0 -Werte zuvor noch auf genau 1 g Lösung bezogen. Das Verhältnis dieser umgerechneten 30 sec-Werte zu dem gleichfalls umgerechneten G_0 -Wert wird c' -Wert genannt und in "% SiO_2 kompl." ausgedrückt. Durch Auftragen der c' -Werte als Ordinate über die zugehörigen Stehzeiten als Abszisse in einem gewöhnlichen Koordinatensystem wurden die "Stehzeitkurven" erhalten.

Da die Kieselsäurekonzentration der Lösungen verhältnismäßig hoch war, wurden die größten Änderungen der c' -Werte innerhalb der ersten Stunden der Stehzeit beobachtet. Nach 24 Stunden jedoch schien die Kondensation soweit zur Ruhe gekommen zu sein, daß zu diesem Zeitpunkt mit der Komplexie-

rungsmethode eine Untersuchung des Kondensationsgrades der sich bildenden Kondensationsprodukte vorgenommen werden konnte.

Wie bei der Herstellung der Monokieselsäurelösungen verlief auch die Komplexierung nicht immer glatt. In Formamid fiel das Chinolinsalz der Molybdatokieselsäure schleimig an und ließ sich daher auch schlecht filtrieren. Durch Zugabe von 5 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung zu dem Niederschlag konnte eine bessere Filtrierbarkeit erreicht werden. In Tetramethylharnstoff fällt nach der Salzsäurezugabe, welche die Komplexierungsreaktion abstoppt, ein gelber Niederschlag aus, der nach Zugabe der Chinolin-hydrochlorid-lösung stärker wird. Vermutlich handelt es sich um das Tetramethylharnstoffsalz der Molybdatokieselsäure, das demnach leichter löslich zu sein scheint als das Chinolinsalz der gleichen Säure. Auf die Ausfällbarkeit der Molybdatokieselsäure mit organischen Basen wurde bereits in Abschnitt 2,21 hingewiesen. Dieser in Tetramethylharnstoff auftretende Niederschlag stört jedoch die SiO_2 -Bestimmung nicht, denn die Molybdatokieselsäure wird auf jeden Fall ausgefällt und zur SiO_2 -Bestimmung wird nur das Anion des Niederschlages, das Molybdatosilicat, herangezogen.

2,3. Der Kondensationsverlauf der Monokieselsäure in den einzelnen Lösungsmitteln

Der Kondensationsverlauf der Monokieselsäure in den einzelnen Lösungsmitteln wurde mit der Molybdatreaktion nach zwei Richtungen hin untersucht.

Die Stehzeitkurven - verschiedene Stehzeiten, gleiche Komplexierungszeiten, gewöhnliches Koordinatensystem - dienen zu Aussagen über die Kondensationsgeschwindigkeit.

Die Komplexierungskurven - gleiche Stehzeiten, verschiedene Komplexierungszeiten, Koordinatensystem mit logarithmisch geteilter Ordinate - dienen zu Aussagen über den Kondensationsgrad der sich bildenden Kondensationsprodukte.

2,31. Die Stehzeitkurven

Die Abb. 2 bis 10 zeigen, daß die Abnahme der 30 sec-Werte verschieden schnell vor sich geht. Die Lösungsmittel, in denen die Kondensation der Monokieselsäure verfolgt wurde, lassen sich nach der Schnelligkeit der Abnahme der Komplexierungswerte in drei Gruppen einteilen.

Mit Abstand am schnellsten nimmt die komplexierte Menge an Monokieselsäure in Äthylenglykol ab.

Eine zweite Gruppe von Lösungsmitteln liegt mit Wasser, Methanol, Äthylenglykolmonomethyläther und Äthylenglykolmonoäthyläther vor. In ihnen haben die Stehzeitkurven eine ziemlich gleichmäßige Krümmung. Nach ungefähr 5 Stunden werden nur noch höchstens 10 % SiO_2 komplexiert.

Eine dritte Gruppe umfaßt die Lösungsmittel Äthanol, Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff und Dimethylsulfoxid. Hier wurden nach etwa 5 Stunden immer noch Komplexierungswerte von 20 bis fast 30 % SiO_2 gefunden. Danach geben die entnommenen Proben Komplexierungswerte, die mit zunehmender Stehzeit nur allmählich kleiner werden, so daß die Stehzeitkurven das Bild eines leicht geneigten Plateaus wiedergeben.

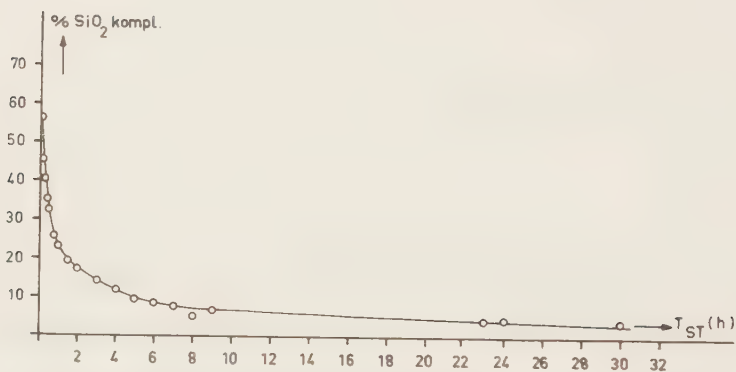


Abb.2 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Wasser

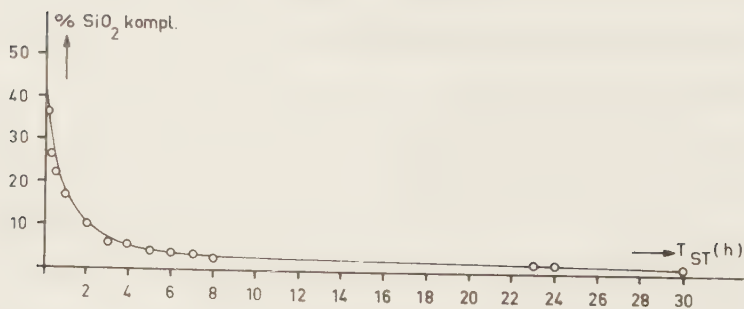


Abb.3 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Methanol

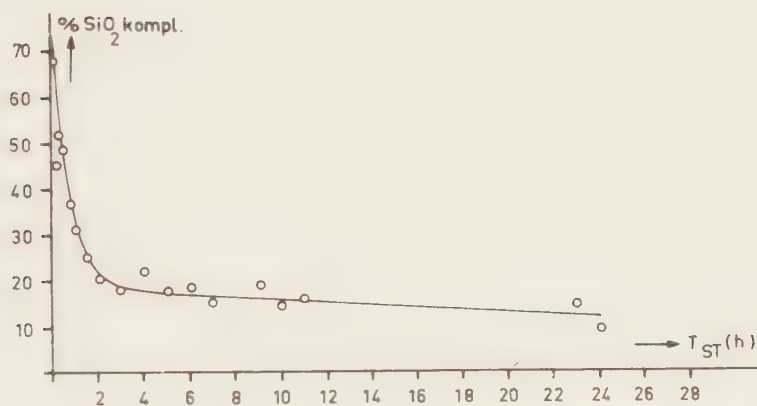


Abb.4 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Äthanol

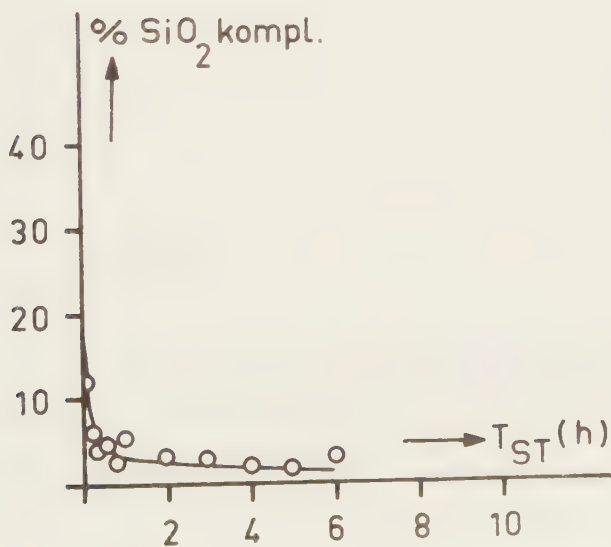


Abb.5 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Äthylenglykol

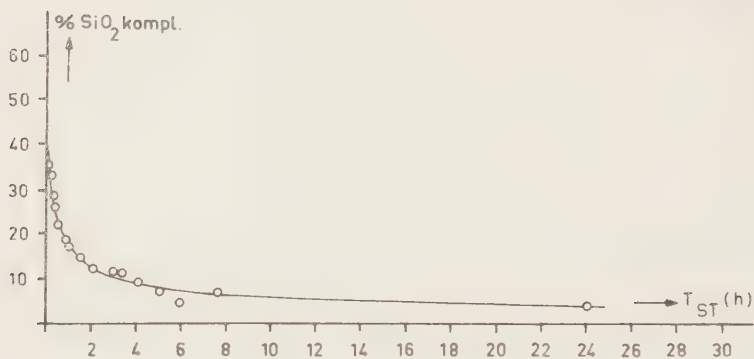


Abb.6 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Äthylenglykol-monomethyläther

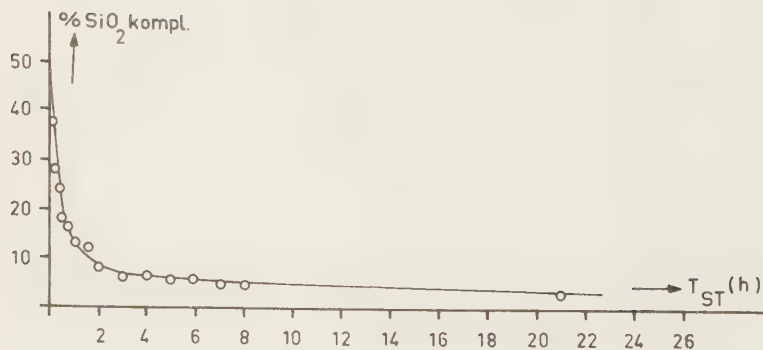


Abb.7 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Äthylenglykol-monoäthyläther

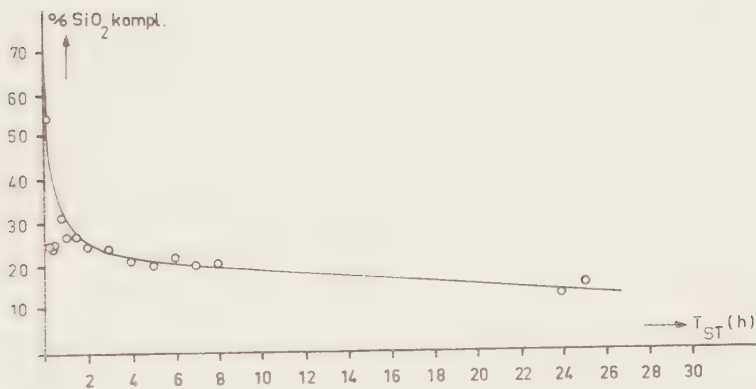


Abb.8 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Dimethylformamid

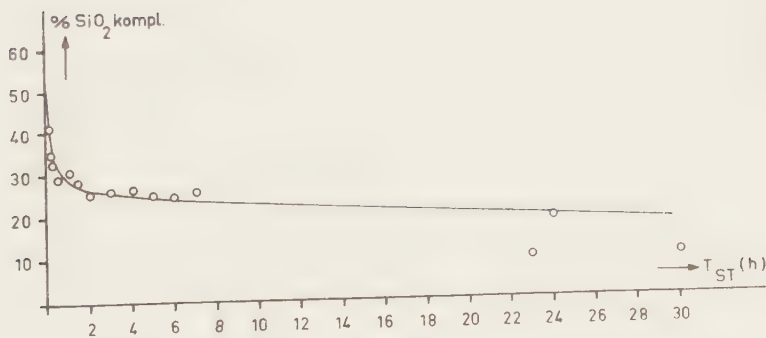


Abb.9 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Tetramethylharnstoff

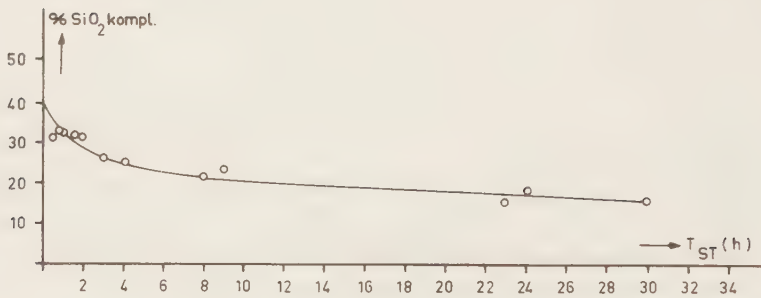


Abb.10 Stehzeitkurve von Monokieselsäure in Dimethylsulfoxid

Betrachtet man die chemische Struktur der Lösungsmittel, so sind in der zweiten Gruppe Verbindungen anzutreffen, die Sauerstoff in einer Hydroxylgruppe oder in einer Ätherbindung und einer Hydroxylgruppe besitzen. Dagegen enthalten die Lösungsmittel der dritten Gruppe - abgesehen vom Äthanol - Sauerstoff in einer C=O- oder S=O-Gruppe, also doppelt gebundenen Sauerstoff. Dieser Sachverhalt legt nun die Vermutung nahe, das Kondensationsverhalten der Monokieselsäure könne mit dem Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle zusammenhängen. In der Tat trifft diese Vermutung weitgehend zu, denn die Lösungsmittel der mittleren Gruppe haben Dipolmomente von 1,65 bis 2,1 Debye, während die Lösungsmittel, in denen die Kondensation der Monokieselsäure nach einiger Zeit am langsamsten erfolgt, ein doppelt so großes Dipolmoment besitzen (3,4 bis 3,9 Debye). Eine Ausnahme stellt nur das Lösungsmittel Äthanol dar, das trotz seines Dipolmomentes von 1,7 Debye in die Gruppe von Lösungsmitteln gehört, welche die Kondensation am stärksten hindern. Noch langsamer sollte dann die Kondensation der Monokieselsäure in Tetramethylensulfon mit dem Dipolmoment von 4,8 Debye und Hexamethyl-phosphorsäure-triamid mit 5,5 Debye ¹⁷⁾ verlaufen. Derartige Untersuchungen sind aber in dieser Arbeit nicht durchgeführt worden.

Andererseits sollte das Lösungsmittel Äthylenglykol, in dem die rascheste Kondensation der Monokieselsäure beobachtet wurde, ein kleines Dipolmoment haben. Das trifft aber nicht

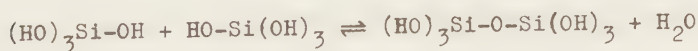
zu, denn Äthylenglykol hat ein Dipolmoment von 2,0 Debye. Es muß neben dem Dipolmoment noch mindestens eine weitere für das Lösungsmittel charakteristische Größe geben, die auf die Kondensation einwirkt.

Da das Äthylenglykol gegenüber den anderen verwendeten Lösungsmitteln durch seine hohe Viskosität ausgezeichnet ist, welche die Diffusion gelöster Teilchen erschwert, so wäre es denkbar, daß die Monokieselsäure bereits unmittelbar am Ca_2SiO_4 -Kristall, wo eine höhere Monokieselsäurekonzentration vorhanden ist, Gelegenheit zur Kondensation findet, ehe sie weiter in die Lösung transportiert worden ist. Aber nicht nur die Abdiffusion der Kieselsäure in die Lösung ist erschwert, sondern auch die Hindiffusion von HCl an den Calciumsilikat-kristall. Da der Chlorwasserstoff aber zur Bildung der Monokieselsäure verbraucht wird, verarmt die Lösung am Ca_2SiO_4 -Kristall an HCl, was die Kondensationsstabilität der gerade entstandenen Monokieselsäure zusätzlich herabsetzt.

Der Einfluß des Dipolmomentes auf die Kieselsäurekondensation läßt sich folgendermaßen deuten: Die Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäuren ist zweifellos abhängig von der Anzahl der OH-Gruppen pro Siliciumatom. Denn je mehr OH-Gruppen pro Si-Atom vorhanden sind, desto mehr Möglichkeiten der intermolekularen Kondensation bestehen auch. Mit fortschreitender Kondensation nimmt die Anzahl der OH-Gruppen, die für eine Weiterkondensation zur Verfügung stehen, ab und damit verlangsamt sich zwangsläufig auch die Kondensation.

Aber es ist noch eine weitere Möglichkeit denkbar, wie die Anzahl der kondensationsfähigen OH-Gruppen verringert wird, nämlich indem sich Wasserstoffbrücken ausbilden, die diese OH-Gruppen blockieren. Nun hängt die Festigkeit einer H-Brückenbindung sicherlich mit der Größe des Dipolmoments des einen Bindungspartners, hier des Lösungsmittels, zusammen. Und es sind gerade die Lösungsmittel, die ein größeres Dipolmoment besitzen, die auch die Kondensation der Kieselsäuren stärker behindern.

Die Stehzeitkurven der Monokieselsäure in den Lösungsmitteln der mittleren Gruppe ähneln für kleine Stehzeiten dem einen Ast der Hyperbel $y = \frac{1}{a \cdot x + b}$, was bedeutet, daß beim Auftragen von $\frac{1}{c'}$ als Ordinate über die Stehzeit T als Abszisse sich Geraden ergeben sollten. Das ist auch für kleinere Stehzeiten (ungefähr eine Stunde) der Fall. Danach gehen die Geraden in Kurven über, die zur Abszisse hin geneigt sind. Dieses Verhalten der Stehzeitkurven läßt sich folgendermaßen deuten: Die nach der Gleichung



mit der Stehzeit T erfolgende Abnahme der (relativen) Monokieselsäurekonzentration c' läßt den reaktionskinetischen Ansatz $-\frac{dc'}{dT} = k' \cdot c'^2$ zu. Die Integration ergibt die Gleichung

$$\frac{1}{c'} = k' \cdot T + \frac{1}{c'_0} \quad (\text{X}).$$

Da von der Molybdänsäure nur die Monokieselsäure komplexiert wird, geben die Stehzeitkurven kurz nach der Auflösung des Dicalciummonosilicates nur die Abnahme der Monokieselsäurekonzentration wieder. Erst bei längeren Stehzeiten wird neben der unkondensiert gebliebenen monomeren Kieselsäure auch noch Monokieselsäure komplexiert, die durch Hydrolyse bereits kondensierter Kieselsäuren wieder rückgebildet worden ist. Dadurch fallen die c' -Werte höher, die $\frac{1}{c}$ -Werte entsprechend niedriger aus, als ohne Berücksichtigung der Hydrolyse. Hierdurch kommen offensichtlich die Abweichungen von den Geraden im $\frac{1}{c}, T$ -Diagramm zustande.

In der Gleichung (*) ist k' aber noch nicht die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion Monokieselsäure zu Dikieselsäure. Denn c' ist die auf $G_0 = 10 \text{ mg SiO}_2/\text{ml Lösung} = \frac{1}{6} \text{ mmol SiO}_2/\text{ml Lösung}$ bezogene Menge Monokieselsäure. Daher sind die graphisch ermittelten Steigungen k' noch durch G_0 zu dividieren und außerdem - da T in Stunden angegeben worden ist - auf Sekunden umzurechnen. Es ergeben sich dann folgende Gleichungen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k (bei 27°C , I Wasser, II Methanol, III Äthanol, IV Äthylenglykolmonomethyläther, V Äthylenglykolmonoäthyläther):

I	$\frac{1}{c} = 3,3 T + 1,6$	$k_I = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}$,
II	$\frac{1}{c} = 6,1 T + 1,8$	$k_{II} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}$,
III	$\frac{1}{c} = 1,8 T + 1,4$	$k_{III} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}$,
IV	$\frac{1}{c} = 4,1 T + 2,4$	$k_{IV} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}$,
V	$\frac{1}{c} = 5,2 T + 2,5$	$k_V = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}$

Da mit den 30 sec-Werten statt der gesamten Kieselsäuremenge nur etwa 98 % davon erfaßt werden (Abschnitt 2,24), sind demnach die angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten um etwa 2 % zu groß. Doch dürfte dieser Fehler gegenüber den Fehlern, die der Molybdatreaktion anhaften, zu vernachlässigen sein. Bei den übrigen Lösungsmitteln reicht die Genauigkeit der 30 sec-Werte, die kurz nach dem Auflösen des Dicalciummonosilicates gemessen worden sind, für die Berechnung der Kondensationsgeschwindigkeitskonstanten nicht aus.

2,32. Vergleiche mit anderen Arbeiten

Stehzeitkurven der Monokieselsäure in Methanol und Dimethylformamid sind, unabhängig von dieser Arbeit, bereits von Frydrych ¹⁸⁾ nach seinen eigenen Messungen angefertigt worden (Abb. 11). Beide Kurven entsprechen in ihrer Gestalt den eigenen Stehzeitkurven in den Abb. 3 und 8. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten hat Frydrych ¹⁸⁾ auch die Abhängigkeit der Monokieselsäurekondensation von der Chlorwasserstoffkonzentration untersucht (Abb. 12). Danach nimmt die Kondensationsgeschwindigkeit - vergleichbare Kondensationsbedingungen vorausgesetzt - bei einer Zunahme der Chlorwasserstoffkonzentration von 0,01 auf 0,1 n kräftig zu, während bei einer Steigerung von 0,1 auf rund 1 n die Kondensationsgeschwindigkeit nur noch wenig größer wird. Die geringe Änderung der Kondensationsgeschwindigkeit der Monokieselsäure in dem letztgenannten Konzentrationsbereich des Chlorwasserstoffs war mitbestimmend dafür, daß für die Kieselsäurelösungen eine Chlorwasserstoffkonzentration von 0,1 n angestrebt worden ist.

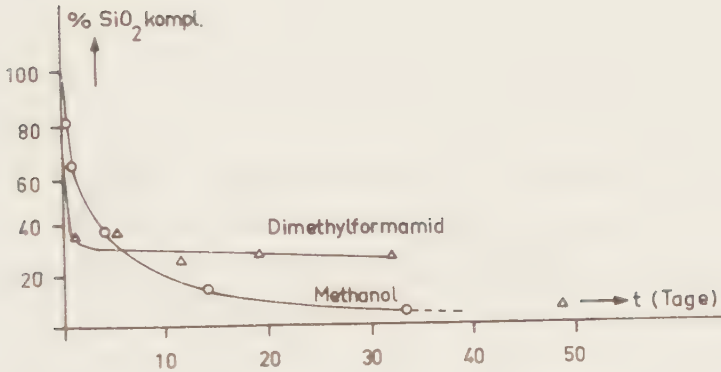


Abb.11 Stehzeitkurven von Monokieselsäure in Methanol und Dimethylformamid 18)

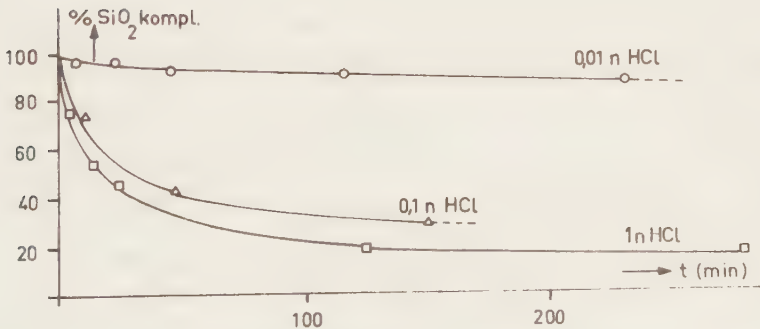


Abb.12 Stehzeitkurven von Monokieselsäure in Methanol bei verschiedenen Chlorwasserstoffkonzentrationen 18)

2,33. Die Komplexbildungskurven

Wie bereits in Abschnitt 2,24 erwähnt, wurden 24 Stunden nach der Auflösung des Dicalciummonosilicates die Kieselsäurelösungen auf den Kondensationsgrad der sich bildenden Kondensationsprodukte hin untersucht. Dazu wurden, wie in Abschnitt 2,23 beschrieben, die in verschiedenen Komplexbildungszeiten erhaltenen relativen Mengen komplexierter Kieselsäuren auf der logarithmisch geteilten Ordinate über den zugehörigen Komplexbildungszeiten aufgetragen.

Die hieraus resultierenden Komplexbildungskurven sind in den folgenden Abbildungen 13 bis 18 dargestellt.

Nach diesen Abbildungen sind die Komplexbildungskurven der Monokieselsäure je nach Lösungsmittel verschieden, lassen sich jedoch in drei Arten einteilen, nämlich in durchweg gekrümmte Kurven, in reine Geraden und in Kurven, die in Geraden auslaufen. Es treten also genau die Kurventypen auf, die nach den Ausführungen in Abschnitt 2,23 zu erwarten sind.

Reine Kurven wurden - nach zunehmender Neigung gegen die Abszisse geordnet - bei den Lösungsmitteln Dimethylformamid, Äthylenglykol-monomethyläther, Methanol und Wasser gefunden (Abb.13).

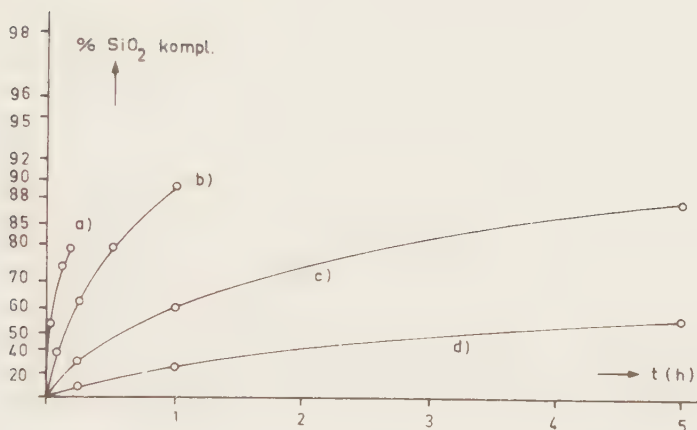


Abb.13 Komplexierungskurven von Kieselsäuren a) in Dimethylformamid, b) in Äthylenglykol-monomethyläther, c) in Methanol, d) in Wasser

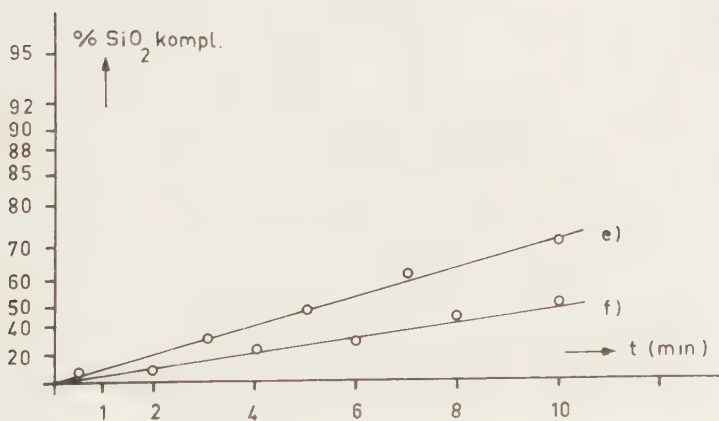


Abb.14 Komplexierungskurven von Kieselsäuren e) in Äthanol, f) in Äthylenglykol-monoäthyläther

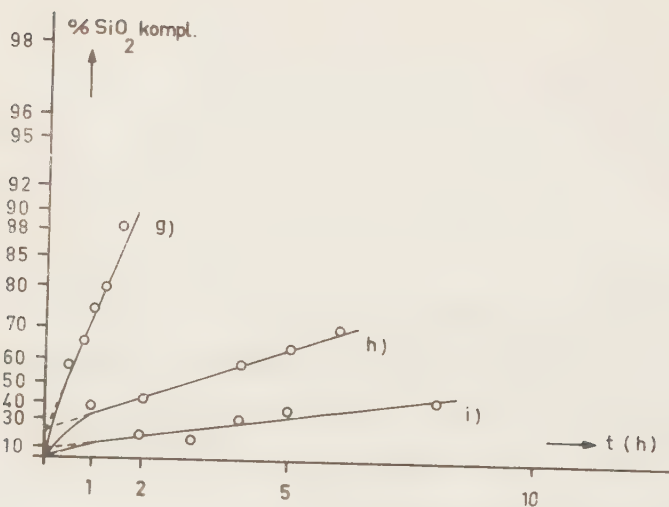


Abb.15 Komplexierungskurven von Kieselsäuren g) in Tetrahydrofuran, h) in Formamid, i) in Formamid, Wiederholung

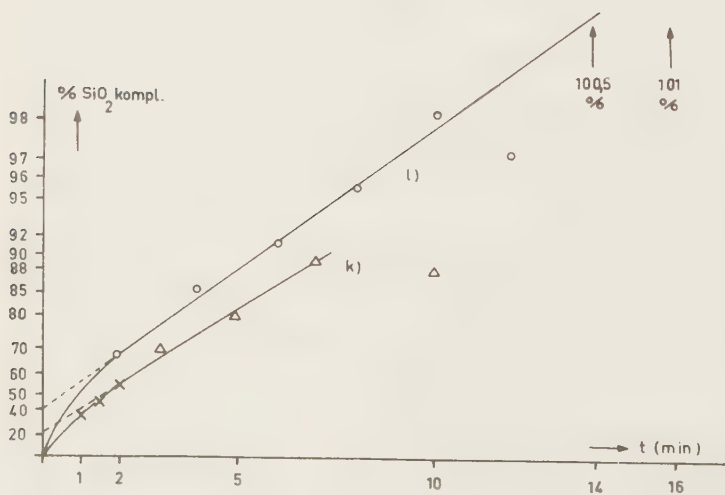


Abb.16 Komplexierungskurven von Kieselsäuren k) in Tetramethylharnstoff, l) in Tetramethylharnstoff, geschüttelt

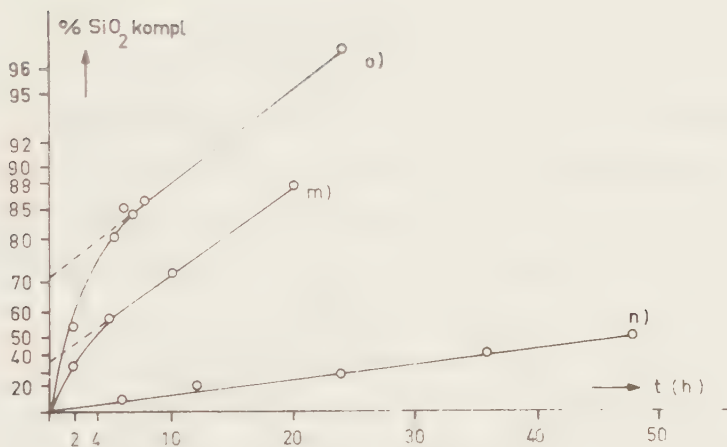


Abb.17 Komplexierungskurven von Kieselsäuren in Äthylenglykol
m) nach 24 Stunden, n) nach 15 Tagen Stehzeit, o) unter
Ultraschalleinwirkung gelöst

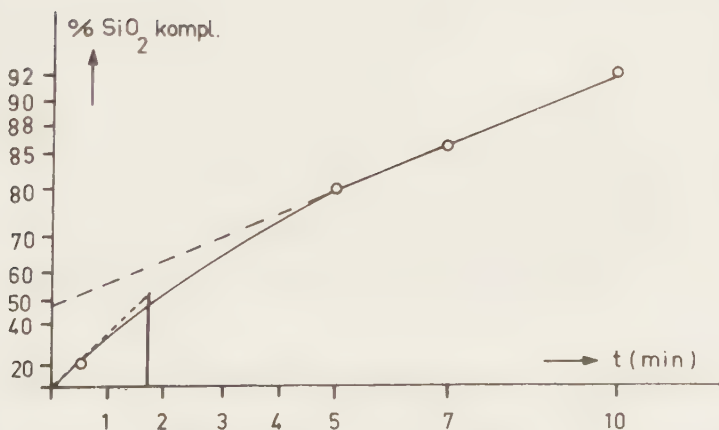


Abb.18 komplexierungskurve von Kieselsäuren in Dimethylsulfoxid

Wie die Abb.13 zeigt, befinden sich also nach 24 Stunden Stehzeit in Dimethylformamid die niedrigst-, in Wasser die höchstkondensierten Kieselsäuregemische. Dimethylformamid hat von den genannten vier Lösungsmitteln das größte Dipolmoment und es wirkt nach den Komplexbildungskurven der Abb.13 ein verhältnismäßig großes Dipolmoment offensichtlich hemmend auf die Kondensation der Monokieselsäure.

In den übrigen Lösungsmitteln sind mit der Komplexbildungsmethode Kieselsäuren einheitlichen Kondensationsgrades zu erkennen. In Äthanol und Äthylenglykol-monoäthyläther, zwei Verbindungen, denen der Besitz einer Äthylgruppe gemeinsam ist, sind nur Kieselsäuren eines einzigen, wenn auch verschiedenen Kondensationsgrades feststellbar (Abb.14). Die entsprechenden Methylverbindungen weisen dagegen nach Abb.13 Gemische von Kieselsäuren unterschiedlichen Kondensationsgrades auf, wie aus den Krümmungen der Komplexbildungskurven hervorgeht.

In Tabelle 3 sind für die in Betracht kommenden Lösungsmittel die Halbwertszeiten und Prozentgehalte der höchstkondensierten Kieselsäuren zusammengestellt worden. Nach dieser Tabelle 3 haben in Tetramethylharnstoff die höchstkondensierten Kieselsäuren den kleinsten und in Äthylenglykol den größten Kondensationsgrad.

Die Halbwertszeiten t_H reichen von 2,2 Minuten bis 9 Stunden und sind damit sämtlich größer als die in Abschnitt 2,23 erwähnte Halbwertszeit der Testsubstanz Zyklotetrasilicat,

Lösungsmittel	t_H [min]	Anteil [%]
Äthanol	5,3	100
Äthylenglykol-monoäthyläther	10,8	100
Tetramethylharnstoff	2,2	60
Äthylenglykol	540	60
" , Ultraschall	540	30
Dimethylsulfoxid	3,7	50

Tab.3 Halbwertszeiten t_H und prozentuale Anteile der
höchstkondensierten Kieselsäuren, die sich nach
24 Stunden Stehzeit in Monokieselsäurelösungen
gebildet haben

das als höchstkondensiertes Silicat dort aufgeführt ist und 4 Si-O-Si -Bindungen im Molekül enthält. Somit dürfte der Kondensationsgrad der höchstkondensierten Kieselsäuren in den aufgeführten Lösungsmitteln über 4 liegen.

Bei dem Arbeiten mit dem Lösungsmittel Tetramethylharnstoff wurde bemerkt, daß beim Schütteln während des Komplexierungsvorgangs die Komplexierungswerte etwas höher ausfallen. Insgesamt ergab sich die Kurve l) der Abb.16, deren gerader Teil praktisch die gleiche Steigung hat wie der gerade Teil der Komplexierungskurve k), deren Werte ohne Schütteln bei der Komplexierung erhalten worden sind. Es sinkt jedoch der Anteil derjenigen Kieselsäure, deren Kondensationsgrad durch die Steigung der beiden Geraden charakterisiert wird, von ungefähr 80 % auf ungefähr 60 %. Diese schwer deutbare Erscheinung wurde sonst bei keinem anderen Lösungsmittel beobachtet.

In Glykol ist, wie bereits in Abschnitt 2,13 erwähnt, in einem weiteren Ansatz Dicalciummonosilicat unter Ultraschalleinwirkung aufgelöst worden. Es zeigte sich (Abb.17), daß nach 24 Stunden Stehzeit Kieselsäuren gleichen Kondensationsgrades entstanden sind. Der Anteil der höchstkondensierten Kieselsäure geht jedoch durch die Beschallung von etwa 60 % auf 30 % zurück. Die Auflösung von Monosilicat unter Ultraschalleinwirkung hat also offensichtlich keinen Einfluß auf den Kondensationsgrad der sich bildenden Produkte, sondern nur auf deren Mengenanteil in der Lösung.

Obwohl die Kieselsäurelösungen in Tetrahydrofuran und Formamid wegen der geringeren Kieselsäurekonzentration (Tab.1) nur bedingt mit den übrigen Kieselsäurelösungen vergleichbar sind, so sollen doch der Vollständigkeit halber die Komplexbildungskurven der Kieselsäuren in diesen Lösungsmitteln mit aufgeführt werden (Abb.15).

2,34. Einzelne Beobachtungen zum weiteren Kondensationsverlauf

Von einigen der kondensierenden Monokieselsäurelösungen sind auch nach mehr als 24 Stunden Stehzeit Proben entnommen und 30 Sekunden lang komplexiert worden. Diese Werte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt worden. Außerdem ist in der letzten Spalte der Tabelle der Zeitpunkt eingetragen, an dem die betreffende Lösung geliert war.

Nach den Werten der Tab.4 ist in Wasser auch nach 14 Tagen immer noch eine geringe Menge Kieselsäure in 30 Sekunden komplexierbar. Dagegen gibt die Komplexierungskurve d) der Abb.13 das Bild eines Gemisches hochkondensierter Kieselsäuren wieder. Das läßt den Schluß zu, daß neben höherkondensierten Kieselsäuren immer noch eine, wenn auch geringe Menge an niedrigkondensierten Kieselsäuren vorhanden bleibt, während mittlere Kondensationsprodukte zu fehlen scheinen. Da die Menge an Niedrigkondensiertem nach der Komplexierungskurve d) sehr gering ist, können nur Kieselsäuren in Betracht kommen, die in 30 Sekunden Komplexierungszeit eine beträchtliche Menge Molybdatokieselsäure ergeben. Das wäre vor allem die Monokieselsäure, weniger schon die Dikieselsäure und höhere Kondensate (Abschnitt 2,24).

Stehzeit [h]	24	30	48	50	70	96	14 d	T _{Gel}
Wasser	4,8	4,5	4,3				2,9	22 d
Methanol	1,8	1,4	-					
Äthanol	9,4	-						
Äthylenglykol	-							53 d
" -monomethyläther	3,4	-	-					
" -monoäthyläther	3,0	-						
Formamid	0							7 d
Dimethylformamid	13,0		9,6			9,3		
Tetramethylharnstoff	18,8	10,7	20,0	-				
Dimethylsulfoxid	18,3	15,9		8,8	13,0	-		

Tab.4 Einzelbeobachtungen zum weiteren Kondensationsverlauf

Die Zahlenwerte bedeuten % SiO₂ kompl. T_{Gel} Zeitpunkt, zu dem die Lösung geliert war.

Keine Angabe in der letzten Spalte bedeutet, daß nach einem Jahr noch keine Gelierung eingetreten war.

Bei den Lösungsmitteln Methanol, Äthylenglykol und seinem Monomethyl- und Monoäthyläther, sowie bei Formamid waren nach 24 Stunden Stehzeit die 30 sec-Werte schon so niedrig und der bis zu diesem Zeitpunkt beobachtete Kondensationsverlauf deutete es auch an, daß für noch längere Stehzeiten in 30 Sekunden keine Komplexierung mehr stattfinden werde. Deshalb wurde bei diesen Lösungsmitteln auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

In Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid schreitet die Kondensation nach 24 Stunden nur noch langsam fort. In Tetramethylharnstoff scheint sie in dem Zeitraum, der sich von 24 bis 48 Stunden nach der Auflösung erstreckt, zum Stillstand gekommen zu sein. Die Untersuchung des Kondensationsgrades der in Tetramethylharnstoff entstehenden Kieselsäure zeigt, daß die nach 48 Stunden gemessenen Komplexierungswerte, die auf der Kurve k) der Abb.16 mit Kreuzen bezeichnet worden sind, sich zwanglos auf der Komplexierungskurve der nach 24 Stunden erhaltenen Werte unterbringen lassen.

Im Gegensatz hierzu nimmt in Äthylenglykol die Halbwertszeit als Maß für den Kondensationsgrad der entstehenden Kieselsäuren zu. So sind nach 24 Stunden 60 % einer Kieselsäure der Halbwertszeit 9 Stunden gefunden worden, während nach 15 Tagen fast 100 % einer Kieselsäure der Halbwertszeit 48 Stunden entstanden. Übrigens ist dies der größte Wert für eine Halbwertszeit, der im Verlaufe dieser Arbeit gefunden wurde. Aus dem Ansteigen der Prozentzahlen der jeweils höchstkon-

densierten Kieselsäure kann man ansehen, daß die Kondensation offensichtlich auf Kieselsäuren ganz bestimmten Kondensationsgrades hin gelenkt wird. In den Lösungsmitteln Äthanol und Äthylenglykolmonoäthyläther waren ebenfalls Kieselsäuren einheitlichen Kondensationsgrades - wenn dieser auch weitaus kleiner war - nach 24 Stunden Stehzeit zu erkennen, was ein weiteres Beispiel für den dirigierenden Einfluß des Lösungsmittels auf die Kondensation der Monokieselsäure darstellt.

3. Untersuchungen von Kieselsäurelösungen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie

3,1. Vorbemerkungen

Nach den Ausführungen der vorangegangenen Abschnitte scheint ein Zusammenhang zwischen dem Kondensationsverhalten der Monokieselsäure in Lösung und dem Dipolmoment des Lösungsmittels zu bestehen. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Kieselsäurekondensation wurde in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken unterschiedlicher Stärke zwischen den OH-Gruppen der Kieselsäuren und den Lösungsmitteldipolen vermutet. Um diese Annahme zu prüfen, wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen vorgenommen. Weiterhin wurde untersucht, ob sich in den Infrarotspektren auch Anzeichen für eine Kondensation von Kieselsäuren erkennen lassen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Kieselsäurelösungen wurden benutzt:

B-Dicalciummonosilicat	$\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$
Dinatriumdicalciumdisilicat	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Tricalcium-zyklo-trisilicat	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
Tetrakalium-tetrahydrogen-zyklo-tetrasilicat	$\text{K}_4\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$

Als Lösungsmittel wurden verwendet Lösungen von Chlorwasserstoff in:

Wasser

Formamid

Äthylenglykol

Methanol

Äthylenglykol-monoäthyläther

Dimethylformamid

Dimethylsulfoxid

Dioxan

Die Herstellung der Kieselsäurelösungen erfolgte in der in Abschnitt 2,13 beschriebenen Weise durch Auflösen der berechneten Menge Silicat in Chlorwasserstoff-Lösungsmittel-Mischungen bestimmter Konzentration. Die so hergestellten

Lösungen enthielten 10 mg SiO_2 in Form der betreffenden Kieselsäure in 1 ml Lösung und waren 0,1 molar an HCl. Unvollständig blieb die Auflösung der Silicate in Formamid und noch stärker in Dioxan. Hier löste sich innerhalb der üblichen Auflösungszeiten nur ein Viertel des eingesetzten Silicats. Es mußte abfiltriert und mit den entsprechend verdünnten Lösungen gemessen werden. Der Grund für die Schwierigkeiten bei der Auflösung der Silicate in Dioxan wird auf die Schwerlöslichkeit des bei der Umsetzung entstandenen Calciumchlorids zurückgeführt und ist im Zusammenhang mit der Besprechung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran im Abschnitt 2,31 erörtert worden.

Bei den Aufnahmen der Infrarotspektren der nichtwässrigen Kieselsäurelösungen wurde gegen eine 0,1 m HCl-Mischung des gleichen Lösungsmittels kompensiert. Der Spektralbereich erstreckte sich von 600 bis 4000 cm^{-1} . Eine Aufnahme dauerte 17 Minuten.

Ein erster Blick auf die Infrarotabsorptionsspektren frisch hergestellter Monokieselsäurelösungen läßt erkennen, daß trotz der Kompensation die Spektren von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sind. Entsprechendes gilt für die übrigen vermessenen Kieselsäuren. Andererseits unterscheiden sich die Spektren von Mono-, Di- und den zyklischen Kieselsäuren im gleichen Lösungsmittel nicht allzu sehr. Diese Erscheinung wird aber verständlich, wenn man berücksichtigt, daß trotz der hier angewandten Kompensations-

methode die Lösungsmittelbanden nicht vollständig beseitigt werden konnten, denn die Schichtdicken in den Küvetten waren sehr gering und konnten nicht genau eingehalten werden. So sind in den Absorptionsspektren der Kieselsäuren die Lösungsmittelbanden zum Teil wiederzuerkennen, teilweise verschmelzen aber auch mehrere Banden des reinen Lösungsmittels - bei gleicher Laufgeschwindigkeit des automatischen Schreibers des Aufnahmegerätes - zu überbreiten Banden, zu wahren Absorptionsbereichen. Diese sind dann je nach Lösungsmittel verschieden breit und liegen auch an verschiedenen Stellen des Spektrums. Bei allen Lösungen jedoch sind überbreite Banden zwischen 2700 und 3600 cm^{-1} zu finden, in dem Bereich also, in dem die Valenzschwingung der OH-Gruppe liegt. Geht nun das Wasserstoffatom der OH-Gruppe eine Brückenbindung ein, so sollte sich die ν_{OH} -Bande verbreitern. Nun entsteht aber im Verlaufe der Kondensation eine weitere Verbindung, die OH-Gruppen enthält, nämlich das Kondensationswasser, so daß die in den Spektren zu beobachtende Absorptionzunahme an den Stellen der OH-Schwingung nicht nur auf Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittel und Kieselsäuren zurückzuführen ist.

Die IR-Absorptionsspektren von Kieselsäuren in Formamid, Äthylenglykol und Methanol zeigen nur wenige Banden, dagegen sind die Spektren von Kieselsäuren in Dimethylsulfoxid und vor allem in Dioxan recht bandenreich, während die Lösungen des Äthylenglykol-monoäthyläthers und des Dimethylformamids

eine mittlere Position in dieser Reihe einnehmen. In wäßrigen Kieselsäurelösungen, bei denen wegen der Angreifbarkeit der Natriumchlorid-Küvetten durch das Lösungsmittel auf die stark absorbierenden Silicium-Küvetten zurückgegriffen werden mußte, die keine Kompensation zuließen, ist keine zusätzliche Absorption gegenüber wäßriger Salzsäure zu erkennen. Eine Besonderheit erscheint noch im Spektrum der Kieselsäurelösungen des Dimethylsulfoxids. Hier ist eine Zunahme der Absorption fast im ganzen Spektralbereich mit fortschreitender Kondensation der Monokieselsäure zu beobachten. Das Profil des Absorptionsspektrums einer Dikieselsäure liegt bei einer frisch hergestellten Lösung tiefer als das einer frischen Monokieselsäure und sinkt im Laufe der Zeit noch weiter ab. In Zyklotetrakieselsäure verstärkt sich der Effekt zunehmender Gesamtaborption noch weiter, so daß nach 14 Tagen praktisch die gesamte IR-Strahlung von 600 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} verschluckt wird. Die Auswertung der Spektren wird weiter dadurch erschwert, daß Banden im Spektrum ein und derselben Kieselsäure in verschiedenen Lösungsmitteln nur in Ausnahmefällen an derselben Stelle liegen.

Zur besseren Auswertung der Absorptionsspektren erscheinen deshalb Überlegungen angebracht, an welchen Stellen des Spektralbereiches Absorptionsbanden der Kieselsäuren zu erwarten sind.

3,2. Die Lokalisation der Infrarot-Absorptionsbanden von Kieselsäuren

In der Literatur konnten keine Angaben über die Lage von Absorptionsbanden von Kieselsäuren gefunden werden. Dagegen sind die Schwingungen des SiO_4 -Gerüsts, welches auch die Monokieselsäure besitzt, bekannt. Siebert ¹⁹⁾ gibt für das Monosilicat-ion SiO_4^{4-} (Punktgruppe T_d) folgende Schwingungszahlen und Zuordnungen an:

ν_2 (E)	275 cm^{-1}
ν_4 (F_2)	460 cm^{-1}
ν_1 (A_1)	775 cm^{-1}
ν_3 (F_2)	935 cm^{-1}

Nach den Auswahlregeln für das IR-Spektrum sind - wegen der IR-Schwingungsanregung nur bei Dipolmomentsänderung - die symmetrischen Schwingungen bei 275 und 775 cm^{-1} verboten. Daß bei einigen Monosilicaten dennoch "verbotene" Banden auftreten, liegt an der durch bestimmte Kationen bewirkten Verzerrung des SiO_4 -Tetraeders, die zur Aufspaltung der dreifach entarteten Schwingung (A_1) führen.

Weiterhin wird bei einer Verzerrung die Valenzschwingung $\nu_3(\text{F}_2)$ nach höheren und die Deformationsschwingung $\nu_4(\text{F}_2)$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ²⁰⁾.

Bei der Monokieselsäure dagegen, die in Lösung unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen fast ausschließlich in undissoziierter Form als $\text{Si}(\text{OH})_4$ vorliegt, sind Verzerrungen des SiO_4 -Gerüsts aus diesem Grunde nicht zu erwarten, da die Monokieselsäuremoleküle in Lösung frei beweglich sind.

Auch daß bei der Monokieselsäure am Sauerstoff des SiO_4 -Gerüsts noch Wasserstoffatome gebunden sind, dürfte eine bereits vorhandene Symmetrie wohl nicht beeinträchtigen.

Beispielsweise zeigt das Infrarotspektrum des Methylderivats der Monokieselsäure, des Tetramethoxysilans $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, daß diese Verbindung als fast symmetrischer Tetraeder der Punktgruppe T_d vorliegt ²¹⁾.

Nach diesen Ausführungen sollte eine Verschiebung von Absorptionsbanden im Infrarotspektrum einer gelösten Monokieselsäure nicht auf Verzerrungen des SiO_4 -Tetraeders zurückzuführen sein, sondern muß andere Ursachen haben.

Man ist die Monokieselsäure in Lösung nicht kondensationsbeständig, sondern es kommt bald zur Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern zu Ketten, Ringen, Doppelketten und so weiter, was sich im IR-Absorptionsspektrum bemerkbar machen müßte. Auch sollten wegen der Aufhebung der Symmetrie die für die Punktgruppe T_d "verbotenen" Banden erscheinen.

Für das Disilicat-ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ hat Siebert ¹⁹⁾ unter Annahme eines Si-O-Si -Winkels von 120° die Schwingungszahl von ν_3 zu 1029 cm^{-1} und unter Annahme eines gestreckten Winkels zu 985 cm^{-1} berechnet. Gegenüber dem einfachen SiO_4 -Tetraeder ist also eine Verlagerung der Si-O -Valenzschwingungsbande nach höheren Wellenzahlen eingetreten.

Für Silicate mit Ketten- und Doppelkettenanionen, also Silicaten noch höheren Kondensationsgrades, liegen die betreffenden IR-Absorptionsbanden noch höher. Willebrandit, ein Calciumsilicathydrat mit Kettenanionen, gibt eine Bande bei 1070 cm^{-1} , Xenotlit, ein Calciumsilicathydrat mit Doppelkettenanionen, gibt eine Bande bei 1200 cm^{-1} . Schließlich treten bei Raumnetzsilicaten wie Feldspäten starke Absorptionsbanden bis 1160 cm^{-1} auf.

Werden diese an Silicaten gemachten Ausführungen auf Kieselsäuren übertragen, so kann erwartet werden, daß mit zunehmender Kondensation die Bande ν_3 der Monokieselsäure, die bei höheren Wellenzahlen als 935 cm^{-1} liegen sollte, sich weiter nach höheren Wellenzahlen verschiebt. Zur Stütze dieser Annahme kann vielleicht herangezogen werden, daß die IR-Banden vieler Isopolyanionen um 1000 cm^{-1} liegen und mit zunehmender Kondensation ebenfalls in den Bereich höherer Wellenzahlen rücken. Weiter sollte wegen Aufhebung der Symmetrie des SiO_4 -Tetraeders der Monokieselsäure bei der Kondensation eine Bande um 800 cm^{-1} erscheinen. In der folgenden Tabelle 5 sind die Banden, welche für die angeführten Wellenzahlenbereiche in Betracht kommen, und ihre Verschiebungen zusammengestellt worden.

Lösungsmittel	Monokieselsäure	Dikieselsäure	Zyklotetrakieselsäure
Dimethylformamid	964 $\xrightarrow{7d}$ 970 $\xrightarrow{29a}$ 976 775 $\xrightarrow{7d}$ 780 $\xrightarrow{29a}$ 826 ++ 842 $\xrightarrow{7d}$ 840	972 $\xrightarrow{5h}$ 976 $\xrightarrow{5d}$ ± 840 $\xrightarrow{5h}$ 842 $\xrightarrow{6d}$ 845	975 ± * 840 $\xrightarrow{1d}$ 836 *
Methanol	968 $\xrightarrow{3a}$ 972 - 855 sh $\xrightarrow{9d}$ 855 + 1175 $\xrightarrow{3a}$ 1195 ++	~970 $\xrightarrow{8d}$ 974 - ----- $\xrightarrow{8d}$ 1015 sh $\xrightarrow{8d}$ ~1140	
Formamid	970 $\xrightarrow{1d}$ 985 ± 860 sh ±	975 $\xrightarrow{1d}$ 991 ± $\xrightarrow{1d}$ 871	989 $\xrightarrow{1d}$ 996 - 875 $\xrightarrow{1d}$ 865 +
Glykol	980 -	-----	-----
Glykoläthyläther	986 -	985 - 873 sh ±	982 - 865 sh ±
Dimethylsulfoxid	995 - 886 -	984 - 886 -	----- 882 -
Dioxan	956 $\xrightarrow{76d}$ 946 + 1012 - 1190 +	959 ± 1010 - 1075 - 1179 +	960 - 1011 - 1175 +

Tab.5 Übersicht über die Wellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$, die den Si-O -Schwingungen ν_3 und ν_1 einiger Kieselsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln zugeordnet wurden. Dabei bedeuten: sh Schulter, + zunehmende, - abnehmende, ± gleichbleibende Intensität.

Zeitangaben: h Stunde, d Tag, a Jahr.

* Zyklotriekieselsäure

3,3. Erläuterungen zur Tabelle der Si-O -Schwingungszahlen

In Dimethylformamid liegt mit der flachen Bande der Monokieselsäure bei 964 cm^{-1} der niedrigste Wert vor, der für ν_3 in Betracht kommt, wenn man von der einen Bande der Monokieselsäure in Dioxan bei 956 cm^{-1} absieht, deren Zuordnung wegen der Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen im Laufe der Zeit zweifelhaft erscheint.

In Methanol geht die Bande der Monokieselsäure bei 968 cm^{-1} unter leichter Verschiebung nach höheren Wellenzahlen im Verlaufe von 3 Jahren zurück, während zugleich eine Schulter bei 855 cm^{-1} sich nach 9 Tagen zu einer Bande vertieft hat. Eine Bande, die von etwa 1175 bis etwa 1200 cm^{-1} reicht, bildet sich bereits nach einer Stunde Stehzeit heraus, wird zunehmend intensiver und ist nach 3 Jahren bei 1195 cm^{-1} zur stärksten Bande des gesamten Spektrums geworden. Im Dikieselsäurespektrum liegt eine flache Mulde bei $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, die sich innerhalb von 8 Tagen vertieft. Nach dieser Zeit hat sich außerdem noch eine Schulter bei 1015 und eine breite Bande bei 1140 cm^{-1} gebildet.

In Formamid ändern sich die nach einem Tag Stehzeit erreichten Wellenzahlen innerhalb von 8 Tagen nicht mehr. Banden aller Kieselsäuren liegen am Kopf eines bis ungefähr 1750 cm^{-1} sich erstreckenden Bereiches größerer Absorption. In drei anderen Lösungen von Mono-, Di- und Zyklotetra-kieselsäure treten anstatt der Banden im 980 cm^{-1} -Bereich Banden um 870 cm^{-1} auf.

In Äthylenglykol-monoäthyläther geht die Bande der Monokieselsäure bei 986 cm^{-1} zurück, dafür erscheint bei 814 cm^{-1} eine neue Bande. Die zurückgehende Bande bildet den Kopf eines Bereiches höherer Absorption, der sich bei Mono- und Dikieselsäure bis etwa 1500 cm^{-1} , bei Zyklotetrakieselsäure bis 3600 cm^{-1} erstreckt.

In Äthylenglykol geht eine flache Bande der Monokieselsäure bei 980 cm^{-1} im Laufe der Zeit zurück. In den Spektren der anderen Kieselsäuren sind keine in Betracht kommenden Banden zu erkennen.

Für die Banden der Kieselsäuren in Dimethylsulfoxid ist die Zuordnung schwierig. Die Intensitäten der in Tab.5 angegebenen Banden nehmen ab. Bereiche größerer Absorption reichen von 915 bis 1450 cm^{-1} für Monokieselsäure, von 886 bis 1690 cm^{-1} für Dikieselsäure und von 882 bis ungefähr 1700 cm^{-1} für Tetrakieselsäure.

Noch unübersichtlicher sind die Kieselsäurespektren in Dioxan. Im Bereich 900 bis 1200 cm^{-1} gibt es bei allen untersuchten Kieselsäuren mehrere wenig ausgeprägte Banden und Schultern. Gemeinsam ist den Spektren der drei Kieselsäuren, daß die Bande bei 1190 cm^{-1} intensiver wird, beziehungsweise sich bei 1175 cm^{-1} erst ausbildet. In den 800 cm^{-1} -Bereich fallen Lösungsmittelbanden.

3.4. Zusammenfassende Betrachtungen

In Dimethylformamid, wo die untersuchten Kieselensäuren ein verhältnismäßig übersichtliches Absorptionsspektrum ergeben, liegt die 964 cm^{-1} -Bande inmitten einer Mulde, die etwa 20 cm^{-1} breit ist. Da es sehr wahrscheinlich ist, daß mit zunehmendem Kondensationsgrad der Kieselensäuren eine Verschiebung der Banden nach höheren Wellenzahlen erfolgt, so gibt diese muldenförmige Bande die sich überlagernden Banden eines Kieselensäuregemisches wieder. Daß in Dimethylformamid bei der Kondensation Gemische von Kieselensäuren entstehen, geht schon aus der Komplexbildungskurve a) der Abb.13 hervor. Unter der Annahme einer Bandenüberlagerung gibt der Bandenkopf dann die Wellenzahl der niedrigstkondensierten Kieselensäure wieder. Wahrscheinlich ist das - wenige Minuten nach der Auflösung - noch die Monokieselsäure. Nach dieser Überlegung müßte dann die Si-O -Schwingung ν_3 der Monokieselsäure um 950 cm^{-1} liegen.

Auch das früheste nach der Auflösung des Disilicates in Dimethylformamid aufgenommene Spektrum zeigt eine Bande bei 972 cm^{-1} , die in der Mitte einer sich über ungefähr 20 cm^{-1} erstreckenden Bandenmulde liegt. Nach den soeben dargelegten Überlegungen sollte sodann die ν_3 -Schwingung der

Dikieselsäure bei etwa 960 cm^{-1} liegen. Bei der zyklischen Trikieselsäure liegt die in Betracht kommende Bande bei 975 cm^{-1} ausgeprägter als bei den andern Kieselsäuren vor, so daß man an dieser Stelle die Si-O -Schwingung einer Zyklotriekieselsäure des Kondensationsgrades 3 annehmen kann.

Die ν_1 -Schwingung, die im 800 cm^{-1} -Bereich vermutet wird, scheint nur in Lösungen von Dimethylformamid, Methanol, bisweilen auch in Formamid und Dimethylsulfoxid (?) aufzutreten, beziehungsweise sich im Verlauf der Kondensation auszubilden. Bei einer 2,9 Jahre alten Dimethylformamid-Lösung, die ursprünglich Monokieselsäure enthielt, ist eine Bande bei 826 cm^{-1} die schmalste und intensivste des gesamten Spektrums.

Es ergibt sich also, daß mit der Infrarot-Spektroskopie die Kondensation von Kieselsäuren grundsätzlich verfolgt werden kann; eine genaue Zuordnung der einzelnen Wellenzahlen zum Kondensationsgrad der Kieselsäuren muß aber einer eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

In den Absorptionsspektren treten Anzeichen für Wasserstoffbrücken auf, ob diese aber sich zwischen Lösungsmittel und Kondensationswasser oder zwischen Lösungsmittel und Kieselsäuren ausbilden, konnte nicht eindeutig entschieden werden.

4. Untersuchungen zur Kondensation von Alkalisilicaten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

4,1. Lösungen von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylenglykol

Mit den Lösungsmitteln, in denen das Kondensationsverhalten von Kieselsäuren verfolgt worden ist, wurden Versuche unternommen, ob sich in ihnen Silicate auch ohne Säurezusatz lösen lassen. Hierbei stellte sich heraus, daß sich Dinatrium-dihydrogen-monosilicat-8-Hydrat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylenglykol und auch in Glyzerin löst.

Zunächst wurde mit der Molybdatmethode die Kondensationsstabilität des genannten Silicathydrats in Äthylenglykol untersucht und mit der in Wasser verglichen. Eine derartige Untersuchung erschien deswegen angebracht, weil, wie in den Abschnitten 2,31 bis 2,34 gezeigt worden ist, die Kondensation freier Monokieselsäure in glykolischer Salzsäure überaus schnell verläuft. Das Dinatrium-dihydrogen-monosilicat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ läßt sich mit seinen beiden Hydroxylgruppen als "halbe" Monokieselsäure auffassen.

4,11. Zur Kondensationsstabilität des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Von der zuvor aus CO_2 -freiem Wasser umkristallisierten Ausgangssubstanz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Lösung hergestellt, deren Konzentration an Silicat 10 mg SiO_2 in 5,74 g glykolischer Lösung betrug. Unmittelbar nach dem Auflösen des Silicates sowie nach 12 Tagen wurden Proben der Lösung komplexiert. Die Komplexierung erfolgte in der Weise, wie sie in den Abschnitten 2,22 und 2,23 beschrieben wurde. Jedoch wurde die berechnete Menge Chlorwasserstoff, die nötig war, um die $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -Lösung auf die Konzentration 0,1 m $\text{HCl}/1$ Lösung zu bringen, der Molybdatlösung beigegeben. Wie die Rechnung zeigt, erhält man zwar einen Azidifizierungsgrad von 1,63, dieser fällt aber noch in den Bereich optimaler Komplexierungsgeschwindigkeit ²⁾. Würde man andernfalls die Silicatlösung ansäuern, so müßte man den Neutralbereich durchschreiten, in welchem eine rasche Kondensation der Monokieselsäure erfolgen würde.

Aus der Abb.19 geht hervor, daß in 12 Tagen keine Kondensation des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ stattgefunden hat. Daß die Halbwertszeit größer als die einer Monokieselsäure ist (Abschnitt 2,23) hängt vielleicht doch mit dem höheren Azidifizierungsgrad der Molybdatlösung zusammen.

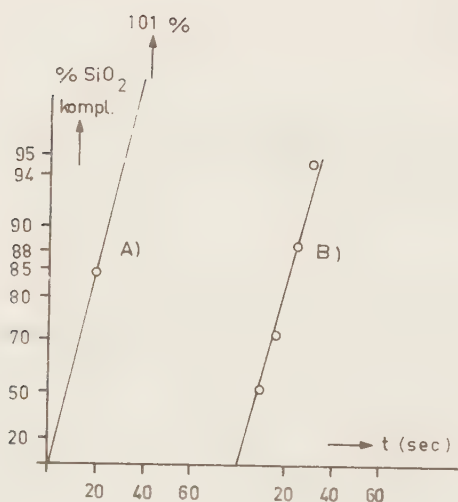


Abb. 19 Komplexierungsverlauf von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylenglykol. A) unmittelbar nach dem Auflösen, B) 12 Tage später

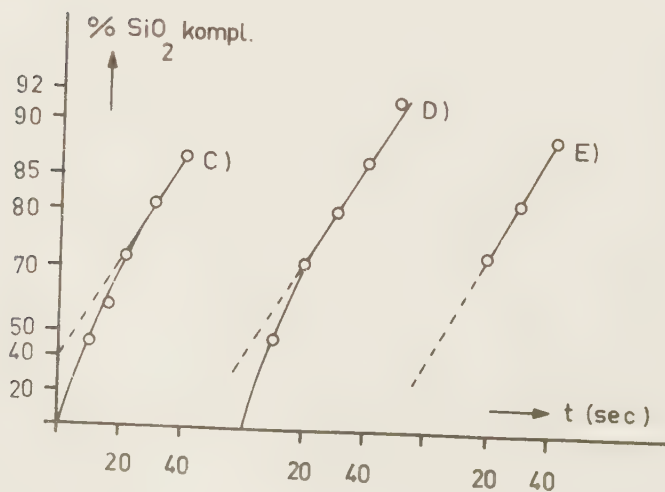


Abb. 20 Komplexierungsverlauf von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser. C) 15 Minuten nach dem Auflösen, D) 7 Tage später, E) gesättigte Lösung nach 3 Tagen

Zum Vergleich wurde die Kondensationsstabilität des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser untersucht. Aus frisch umkristallisiertem $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Lösung bereitet, die 10 mg SiO_2 in 5,16 g Lösung enthielt. Die so hergestellte Lösung wurde 15 Minuten und dann noch 7 Tage später auf den Kondensationsgrad hin untersucht (Abb. 20 Kurve C) und D)). Wie diese Abbildung zeigt, ergibt die Komplexierung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser keine Gerade, obwohl eine solche bei einem Silicat mit einheitlichem Kondensationsgrad wie dem $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zu erwarten wäre. Es muß offensichtlich eine Kondensation eingetreten sein. Auf die Anwesenheit von Kohlensäure dürfte diese Kondensation nicht zurückzuführen sein, denn bei allen Versuchen mit Silicaten wurde grundsätzlich nur durch Auskochen CO_2 -frei gemachtes Wasser verwendet und die Arbeiten unter Luftausschluß vorgenommen. Denkbar wäre weiterhin, daß hier ein Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewicht zwischen dem Monosilicat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und seinen Kondensationsprodukten vorliegt, das sich auch nach 7 Tagen noch nicht geändert hat. Nach den Kurven der Abb. 20 liegt ein Gemisch von etwa 40 % Mono- und 60 % Disilicat vor. Eine andere Erklärung besteht darin, daß die alkalisch reagierende Silicatlösung beim Eingießen in die angesäuerte Molybdatlösung noch vor der Komplexierung teilweise kondensiert ist.

Welche Erklärung auch immer zutreffen mag, fest steht jedenfalls, daß nach 7 Tagen keine Weiterkondensation erfolgt ist.

Um festzustellen, ob eventuell die Konzentration des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ einen Einfluß auf eine Kondensation hat, wurden Proben einer anderen Lösung komplexiert, die mit diesem Silicat gesättigt war und 3 Tage lang gestanden hatte. Die maximale Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur nach eigenen Messungen 10,40 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 22 ml Wasser, was einer Konzentration von 1,67 mol/l entspricht. Von einer solchen Lösung wurden 100 mg abgewogen, mit 4,9 ml Wasser verdünnt und sofort komplexiert. Die so erhaltenen Werte sind in Kurve E) der Abb.20 wiedergegeben. Sie stimmen im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit den Kurven C) und D) der gleichen Abbildung überein. Das bedeutet, daß auch bei höherer Konzentration an Silicat keine Weiterkondensation feststellbar ist und so wurde auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichtet.

4,12. Die Kondensation des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Äthylenglykol

Die silicatischen Lösungen aus $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und Äthylenglykol sind wegen des Kristallwassers nicht wasserfrei, so daß ein Einfluß dieses Wassers auf Kondensationsvorgänge nicht auszuschließen ist. Das Ziel der nächsten Versuche war nun, wasserfreie Lösungen herzustellen, um das Kondensationsverhalten von Hydrogensilicat und Kieselsäure im Lösungsmittel Äthylenglykol vergleichen zu können.

Ein Entwässern des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen hätte zu unkontrollierten Kondensationsreaktionen geführt und kam somit nicht in Betracht. Ein anderer Weg sollte mit der Entfernung des Wassers aus der fertigen Lösung eingeschlagen werden. Als jedoch eine Lösung von 2 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Äthylenglykol offen für zwei Tage in einen Trockenschrank bei 102°C gestellt wurde, fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Methanol gewaschen wurde. Mit der Komplexmierungsmethode konnte gezeigt werden, daß dieser Niederschlag ein Disilicat war (Abb.21, Gerade F)).

Als aus einer anderen glykolischen Lösung des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ das Wasser unter dem verminderten Druck einer Wasserstrahlpumpe und entsprechend niedriger Temperatur abgezogen wurde, und die Lösung dann noch auf ungefähr zwei Drittel des ursprüng-

lichen Volumens eingeengt wurde, fiel ebenfalls ein Disilicat an (Abb. 21, Gerade G)). Wie die Ausbeute zeigt, wird durch das Einengen eine nahezu quantitative Ausfällung des gebildeten Silicates erreicht.

Das aus Glykol ausgefallene Kondensationsprodukt des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ist gut löslich in Wasser, aber unlöslich in Methanol und Äther, so daß es mit diesen beiden Flüssigkeiten gewaschen und getrocknet werden konnte.

Aus der Mutterlauge, die nach dem Absaugen des Disilicates erhalten wurde, blieb nach dem Abziehen des Glykols unter vermindertem Druck eine dickflüssige Masse zurück, die ungefähr die Hälfte des Alkaligehaltes der eingesetzten Natriumhydrogensilicatmenge enthielt. Das aus Glykol gewonnene Kondensationsprodukt ist demnach ein Dinatrium-tetrahydrogen-disilicat.

Nach diesen Versuchen scheidet also die Möglichkeit aus, durch Wasserentzug wasserfreie kondensationsbeständige Lösungen von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ in Glykol herzustellen. Stattdessen fällt bei der Wasserentfernung durch Abdestillieren ein definiertes Kondensationsprodukt an.

4,13. Untersuchung des aus glykolischer Lösung erhaltenen Disilicates

Das aus $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ durch Wasserentzug entstandene Disilicat ist, wie bereits erwähnt, in Wasser leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung fielen bei der Zugabe der Lösungen von CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, ZnSO_4 und BaCl_2 weiße Niederschläge aus, die säurelöslich waren. Alkalisalzlösungen gaben keine Fällungsreaktionen. Mit Silbernitrat fiel ein hellockergelber Niederschlag aus; im Gegensatz hierzu gibt $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit AgNO_3 -Lösung einen braunroten Niederschlag von Silbermonosilicat, analog der Farbvertiefung bei den bei den entsprechenden Silberphosphaten.

Beim Erhitzen des zuvor gewaschenen und getrockneten Disilicates im Glühröhrchen destillierte eine Flüssigkeit ab, die sich im kälteren oberen Teil des Röhrchens niederschlug, während die Substanz selbst verkohlte. Diese Erscheinungen lassen auf Kristallglykol (gly) schließen.

Die quantitative Analyse ergab ein Molverhältnis $n_{\text{Na}}:n_{\text{SiO}_2} = 1,032 : 1$. Der geringe Natriumüberschuß wird auf nicht vollständig ausgewaschenes freies Alkali zurückgeführt. Das aus Glykol hergestellte Disilicat hätte nach diesen Untersuchungen die Formel: $\text{Na}_2\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{gly}$.

Zur Prüfung auf die Beständigkeit des Disilicates in Wasser gegen eine Weiterkondensation wurde eine wäßrige Lösung des Disilicates 7 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschließend komplexiert (Abb.21 Kurve H)). Die Werte, die niedriger ausfielen als bei der frisch hergestellten Lösung, zeigen, daß eine Weiterkondensation stattgefunden hatte.

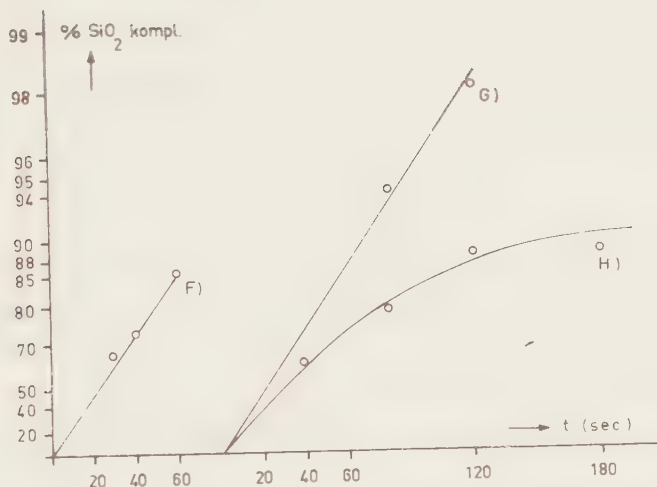


Abb. 21 Kondensationsprodukte von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Glykol

F) bei 102°C unter Normaldruck

G) bei $100^\circ\text{C}/15\text{ mm Hg}$

H) Produkt G) nach 7tägiger Stehzeit in Wasser

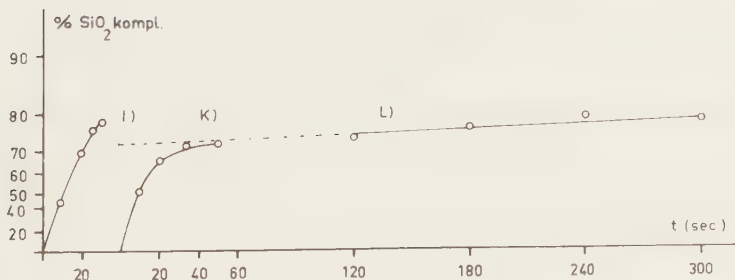


Abb. 22 Komplexierungsverlauf einer angesäuerten glyko-

lischen $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -Lösung I) nach 20 Minuten,

K) nach 7 Tagen, L) nach 8 Tagen

4,14. Weitere Kondensationsversuche mit $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in

Äthylenglykol

Wie im Abschnitt 4,12 beschrieben, kondensiert $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in glykolischer Lösung, wenn Wasser und ein Teil des Lösungsmittels abgezogen wird. Hierbei fällt als Kondensationsprodukt ein Disilicat aus und in der Mutterlauge bleibt die Hälfte des ursprünglichen Alkaligehaltes zurück. Um zu prüfen, ob ohne Wasserentzug ebenfalls ein Disilicat entsteht, wenn der Alkaligehalt zur Hälfte mit einer Säure neutralisiert wird, wurde folgender Versuch unternommen: 947,9 mg $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurden bei Zimmertemperatur in Glykol gelöst, über Nacht im Eisschrank abgekühlt und mit 1,31 ml 2,55 m gekühlter glykolischer HCl aus einer Mikrobürette unter intensivem Rühren versetzt. Nachdem auf diese Weise die Hälfte des Alkaligehaltes neutralisiert worden war, wurden Proben der Lösung nach 20 Minuten, nach 7 und nach 8 Tagen komplexiert. Abb.22 gibt die Ergebnisse der Komplexierung wieder. Der graphischen Darstellung ist zu entnehmen, daß nach der Chlorwasserstoffzugabe etwa 75 % des eingesetzten Silicates monomer geblieben ist, der Rest war kondensiert.

Nach 7 Tagen ist der Anteil an Monosilicat deutlich weiter zurückgegangen, wie Kurve K) der Abb.22 zeigt, und nach der

Komplexierungskurve scheint ein höher kondensiertes Silicat entstanden zu sein. Am darauffolgenden Tag wurden wiederum Proben dieser angesäuerten glykolischen Silicatlösung komplexiert, wobei längere Komplexierungszeiten gewählt wurden (Kurve L)). Dabei zeigte sich, daß die Kurve K) in die Gerade L) übergeht, was bedeutet, daß die Kondensation nicht weitergegangen ist. Faßt man Kurve K) und Gerade L) der Abb.22 zusammen, so kann man hieraus ablesen, daß nach 7 beziehungsweise 8 Tagen noch 70 % Monosilicat vorhanden sind, der Rest zu einer Kieselsäure kondensiert ist, deren Halbwertszeit sich zu ungefähr 8 Minuten abschätzen läßt. Offensichtlich ist ein Monosilicat in Glykol - im Gegensatz zur freien Monokieselsäure - relativ beständig, während bereits kondensierte Silicatanionen schnell weiterkondensieren. Auf keinen Fall aber entsteht ausschließlich dasjenige Disilicat, das durch Wasserentzug und Einengen der glykolischen Lösung des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ erhalten wurde.

4,2. Kondensationsversuche mit $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Glyzerin

Erwartungsgemäß ist $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ auch in Glyzerin löslich. Um Kondensationsprodukte zu erhalten, wurde so verfahren, wie beim Lösungsmittel Glykol beschrieben (Abschnitt 4,12). Nach dem Abdestillieren von Wasser und eines Teils des Lösungsmittels unter vermindertem Druck fiel beim Stehenlassen über Nacht ein Niederschlag aus. Dieser war wasserlöslich und gab mit Silbernitratlösung einen rotbraunen Niederschlag, der auf Monosilicat hindeutete. Die Komplexbildung, in Abb.23 dargestellt, bestätigt das Ergebnis.

Im Gegensatz zu Glykol entstehen in Glyzerin beim Einengen der Reaktionslösung unter vermindertem Druck keine Kondensationsprodukte aus $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

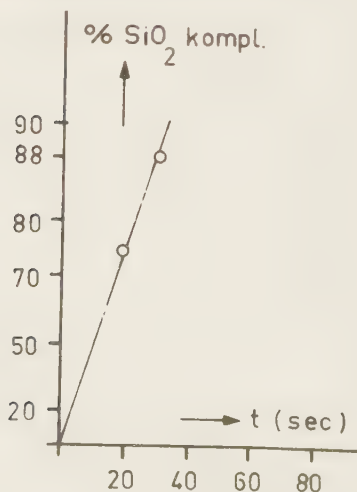


Abb.23 Vermeintliches Kondensationsprodukt von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ aus Glyzerin

4,3. Kaliumsilicate aus glykolischer Lösung

Die Versuche, die mit Dinatrium-dihydrogen-monosilicat unternommen worden sind, lassen sich nicht ohne weiteres auf Kaliumsilicate übertragen, denn es gibt keine dem $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ analoge Kaliumverbindung ²²⁾. Um dennoch einen Einfluß des Äthylenglykols auf eine Kondensation von Kaliumsilicaten untersuchen zu können, wurde entsprechend einer Arbeit von Funk und Stade ²²⁾, welche die Herstellung von Kaliumsilicaten aus methanolischer Lösung behandelt, vorgegangen.

Dazu wurden Aerosil, ein feinteiliges und wasserhaltiges Siliciumdioxid, und glykolische Kalilauge bei 175 °C drei Tage lang autoklaviert. Die Komplexierung des nach diesem Verfahren erhaltenen Festkörpers ergab, daß sich rund 75 % der Polykieselsäure Aerosil zu einem Kaliumsilicat umgewandelt hatten, dessen Kondensationsgrad durch eine Halbwertszeit von ungefähr 3,9 Stunden wiedergegeben wird (Abb.24), während die restlichen 25 % des entstandenen Kaliumsilicats niedriger kondensiert waren.

Da die Temperatur der Autoklavenreaktion unterhalb des Siedepunktes des Glykols lag, wurde in einem weiteren Versuch auf das Druckgefäß verzichtet und die Reaktion der Kalilauge mit dem Aerosil unter Normaldruck vorgenommen. Beim Erwärmen

am Rückflußkühler gingen zuerst KOH und Aerosil in Lösung, dann aber schied sich ein Festkörper aus, der nach dem Absaugen in methanolische Chlorwasserstofflösung gelöst und anschließend komplexiert wurde. Die erhaltenen Komplexierungswerte stimmen bis auf 1 % mit denen des Autoklavenproduktes überein, so daß nicht gezweifelt werden kann, daß beide Kaliumsilicate denselben Kondensationsgrad haben. Nach 23 Stunden Komplexierungsdauer war das unter Normaldruck hergestellte Kaliumsilicat vollständig in Molybdatokieselsäure überführt worden, womit ein weiterer Komplexierungswert gewonnen war, der sich auch mit der Geraden der Abb.24 gut verträgt.

Während man also in Methanol ein zyklisches Tetrasilicat ²²⁾ erhält, bekommt man in Glykol ein Silicat, das einen erheblich höheren Kondensationsgrad aufweist. Es liegt hier offensichtlich eine gewisse Parallelität im Kondensationsverhalten der Kaliumsilicate und der freien Monokieselsäure vor: In Methanol werden relativ niedrige, in Glykol dagegen höhere Kondensationsprodukte in vergleichbaren Zeiten gebildet. Da die Bildung der Kaliumsilicate über die Lösungsphase verläuft, war die Möglichkeit gegeben, zu untersuchen, welchen Kondensationsgrad die Bestandteile haben, aus denen sich das Kaliumsilicat in Glykol aufbaut. Für die Probenentnahme zur Komplexierung boten sich zwei besonders ausgezeichnete Zeitpunkte an: 1. der Zeitpunkt des vollständigen Klarwerdens der Reaktionslösung und 2. der Beginn der Festkörperbildung.

Das Klarwerden der Lösung erfolgte unter langsamer Temperatursteigerung bei 125 °C. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde mit Eis auf Zimmertemperatur abgekühlt, 1 ml der Lösung entnommen, mit der berechneten Menge Glykol verdünnt, um die für die Komplexierung notwendige Konzentration von 10 mg SiO_2 in 1 ml Lösung zu erreichen, gründlich durchgemischt, je 1 ml abgewogen, mit 9 ml Methanol versetzt und komplexiert. Aus der Kurve M) der Abb.25 ist zu entnehmen, daß in der Reaktionslösung ein Gemisch verschieden hoch kondensierter Silicate vorlag. Der Anteil an höchstkondensiertem Silicat beträgt nach Abb.25 etwa 10 %.

Beim vorsichtigen Wiedererwärmen der Reaktionslösung setzte bei 133 °C die Festkörperbildung ein. Wiederum wurde mit Eis schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Komplexierung der entnommenen Proben ergab die in Kurve N) der Abbildung 25 dargestellten Werte. Hiernach ist der Anteil an Monosilicat auf Kosten der höheren Kondensate gewachsen. Außerdem wurde noch bei der Abkühlung der Reaktionslösung ein Wiederauflösen des gerade entstandenen Festkörpers beobachtet.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß in glykolischer Kalilauge eine Hydrolyse der Si-O-Si -Bindung des Aerosils mit steigender Temperatur erfolgt, die bis zur Stufe des Monosilicats verläuft. Dann erst beginnt am Boden des Reaktionskolbens die Bildung des höherkondensierten Kaliumsilicates. Während also in Glykol die Kondensation von Kaliummonosilicat zu einem höheren Kondensationsprodukt verläuft, kondensiert

dagegen das Natriummonosilicat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nur zum Disilicat. Es hängt demnach der Kondensationsgrad der Reaktionsprodukte hier vom Kation ab. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man annimmt, daß das Kation mit bestimmten Kondensationsprodukten des Monosilicats ein geeignetes Kristallgitter aufbauen kann. Zweifellos spielt dann der Radius und die Ladungszahl des betreffenden Kations eine Rolle. Vermutlich wird man mit anderen Kationen wieder andere Kondensationsprodukte erhalten, so daß sich das Äthylenglykol als brauchbares Lösungsmittel zur Darstellung von Silicaten erweisen könnte.



Abb. 24 Komplexierungsverlauf der Reaktionsprodukte von KOH und SiO_2 in Glykol. Die Gerade mit der größten Steigung ist die zum Vergleich eingezeichnete Komplexierungsgerade von Monosilicaten

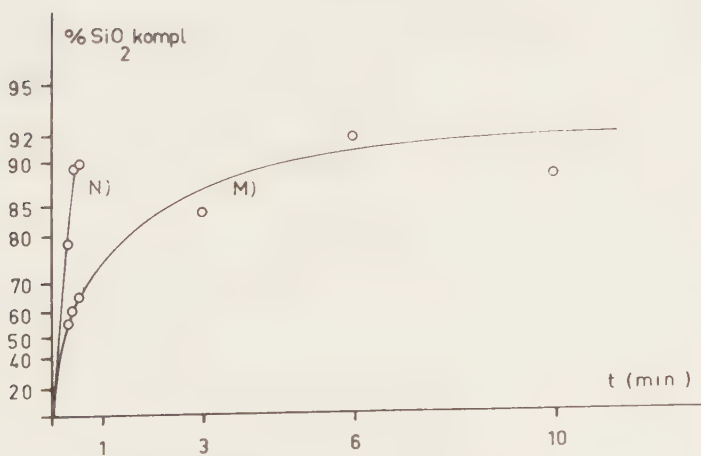


Abb. 25 Komplexierungsverlauf eines KOH/ SiO_2 -Gemisches in Glykol zum Zeitpunkt M) des Klarwerdens der Reaktionslösung, N) des Beginns der Festkörperabscheidung

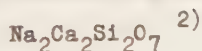
5. Präparativer Teil und Arbeitsvorschriften

5,11. Darstellung von β -Dicalciummonosilicat Ca_2SiO_4 ²⁾

$$M = 172,22 \text{ g/mol}$$

2,02 Mol CaCO_3 und 1,00 Mol SiO_2 werden gemischt, mit Wasser zu einem Brei verrührt und nach dem Trocknen bei ungefähr 105°C zwei Stunden lang bei 1300°C geglüht. Mehrfaches Pulvern, Sieben (Maschenweite = 40μ) und erneutes Glühen beschleunigen und vervollständigen die Umsetzung. Das Dicalciummonosilicat wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Dennoch empfiehlt es sich, vor jedem Gebrauch, besonders aber dann, wenn die Substanz einige Tage gestanden hat, erneut zu glühen.

5,12. Darstellung von Dinatrium-dicalcium-disilicat



$$M = 294,27 \text{ g/mol}$$

1 Mol Na_2CO_3 , 2 Mol CaCO_3 und 2 Mol SiO_2 werden wie nach 5,11 behandelt, jedoch darf die Glühtemperatur 1250°C nicht überschreiten, da sonst merklich Na_2O verdampft, wodurch teilweise Polysilicate entstehen können.

5,13. Darstellung von Pseudowollastonit $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 \quad ^{2)}$

$$M = 348,49 \text{ g/mol}$$

Mit 1 Mol CaCO_3 und 1 Mol SiO_2 wird, wie bei 5,11 beschrieben, verfahren.

5,14. Darstellung von Tetrakalium-tetrahydrogen-tetrameta-
silicat $K_4H_4Si_4O_{12}$ ²²⁾

$$M = 464,65 \text{ g/mol}$$

6 g CO₂-freies KOH werden in 40 ml Methanol gelöst und mit 3,214 g Aerosil mit einem Wassergehalt von 7,8 % (entsprechend 3,0 g trockenem SiO₂) unter Ausschluß von CO₂ der Luft in einer Platinschale zu einer Paste angerührt. Die Schale wird sodann in einen Autoklaven gestellt, in den einige ml Methanol gegossen worden sind, eventuell mit einer zweiten Schale abgedeckt, N₂ darüber geleitet und 3 Tage bei 175 °C autoklaviert,

Nach Beendigung der Autoklavierung und Abkühlung über Nacht läßt sich das zusammengeklumpte Reaktionsprodukt ohne große Mühe aus der Platinschale herausnehmen. Es wird mit Methanol von anhaftendem Alkali befreit, im Exsikkator über Silicagel getrocknet, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gepulvert und mittels eines Siebes von 40 µ Maschenweite gesiebt. Die Aufbewahrung erfolgt gut verschlossen unter Stickstoff.

5,15. Umkristallisieren von Dinatrium-dihydrogen-monosilicat-

8-Hydrat (NHS.8H) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$M = 284,20 \text{ g/mol}$

Da das Dinatrium-dihydrogen-monosilicat-8-Hydrat *) alkalisch reagiert und leicht aus der Luft CO_2 anzieht, empfiehlt sich vor dem Gebrauch eine Umkristallisation. Dazu werden 100 g des Silicat-Hydrats in 150 ml 5 %iger Natronlauge unter Erwärmen auf ungefähr 95°C gelöst, mit 1 - 2 g frischen Calciumoxids versetzt und bei möglichst weitgehendem Ausschluß vom Kohlendioxid der Luft - beispielsweise durch Anwendung einer Stickstoffdusche - heiß filtriert. Nach dem Erkalten gibt man einige Impfkristalle zum Filtrat und läßt im Eisschrank über Nacht auskristallisieren. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und noch ätherfeucht gut verschlossen aufbewahrt. Besser ist es, das Kristallisat in der Mutterlauge aufzuheben und erst unmittelbar vor der Verwendung abzusaugen.

Analyse von umkristallisiertem NHS.8H

Die Bestimmung des Alkaligehaltes von umkristallisiertem NHS.8H erfolgte durch Titration mit $\frac{n}{2} \text{HCl}$, dann wurde nach weiterem HCl-Zusatz die Kieselsäure mehrfach abgeraucht, abfiltriert,

*) Bezogen von der Firma van Baerle & Spinnagel, Berlin-Spandau

geglüht und als SiO_2 ausgewogen. Im Filtrat der Kieselsäure wurde das Natrium als Chlorid ein weiteres Mal bestimmt. Das Molzahlenverhältnis von Na und Si ergab sich nach der Titration zu :

$$n_{\text{Na}} : n_{\text{Si}} = 2,038 : 1 ,$$

und nach der Bestimmung als Chlorid zu :

$$n_{\text{Na}} : n_{\text{Si}} = 2,010 : 1 .$$

Der Überschuß an Alkali beruht vermutlich auf nicht vollständig ausgewaschener Natronlauge und hat sich nicht störend bemerkbar gemacht.

5,16. Herstellung und Analyse eines glykolhaltigen Disilicats

21,42 g Dinatrium-dihydrogen-monosilicat-8-Hydrat wurden in 71 ml Äthylenglykol unter geringem Wasserzusatz gelöst und diese Lösung durch einen Büchnertrichter mit Hartfilter gesaugt. Unter vermindertem Druck in einer Stickstoffatmosphäre ($20 - 40^\circ\text{C}$ / 15 mm Hg) wurde das Wasser abgezogen und bei 100°C / 15 mm Hg ungefähr ein Drittel des Lösungsmittels abdestilliert.

Der ausgefallene Niederschlag wurde zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht stehen gelassen, dann abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und unter Stickstoff trocken gesaugt. Die Ausbeute betrug 12,30 g .

Vom Disilicat und von der Mutterlauge sind Analysen hergestellt worden. Die Titration der Mutterlauge ergab einen Verbrauch von 117,6 ml $\frac{n}{2}$ HCl = 58,8 mVal, während die Einwaage von 21,42 g NHS.8H 75,4 mVal Na enthält. Die Differenz kam dadurch zustande, daß die Waschflüssigkeit nicht mittitriert wurde.

Die Analyse des Disilicats erfolgte durch Titration des Natriums mit Salzsäure in einer Platinschale. Nach Erreichung des Äquivalenzpunktes wurde stärker salzsauer gemacht und das SiO_2 auf dem Wasserbade abgeraucht und geglüht. Im einzelnen wurden folgende Werte erhalten:

Einwaage : a) 149,4 mg
b) 153,0 mg

HCl-Verbrauch :

a) 1,45 ml $\frac{n}{2}$ HCl $\sim$ 0,362 mMol Na_2O = 15,0 % d. Einw.
b) 1,50 ml $\frac{n}{2}$ HCl $\sim$ 0,375 mMol Na_2O = 15,2 % d. Einw.

SiO_2 -Gehalt : a) 42,4 mg $\sim$ 0,707 mMol SiO_2 = 28,3 % d. Einw.

b) 43,1 mg $\sim$ 0,718 mMol SiO_2 = 28,2 % d. Einw.

Hiernach sind 120,1 mg (= 2 mMol) SiO_2 in 425 mg Einwaage enthalten, die somit der Molmasse des glykolhaltigen Disilicats entspricht.

5.2. Arbeitsvorschrift für die Komplexierungsmethode ²⁾

5.2.1. Benötigte Lösungen:

- 11) 32 %ige wäßrige Salzsäure (Dichte $1,156 \text{ g/cm}^3$).
- 12) Chinolinlösung, hergestellt aus 20 ml Chinolin und 25 ml 32 %iger Salzsäure und auf 1 l aufgefüllt.
- 13) Ammoniummolybdatlösung, hergestellt durch Auffüllen von 66,67 g kristallwasserhaltigem Ammoniumheptamolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 1 l.
- 14) Mischindikatorlösung. Hierzu werden 100 mg Kresolrot und 5,3 ml 0,1 n NaOH mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dann löst man 100 mg Thymolblau in 20 ml Äthanol, versetzt mit 2,1 ml 0,1 n NaOH, füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf und vereinigt die so hergestellte Lösung mit der Kresolrotlösung.
- 15) Methanolische Chlorwasserstofflösung zum Auflösen fester Silicatproben, die 10 mg SiO_2 enthalten. Durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas in eisgekühlten absoluten Methanol wird eine methanolische Salzsäure hergestellt, die mit der berechneten Menge absoluten Methanols auf eine Konzentration von 0,186 Mol/l Chlorwasserstoff verdünnt wird.

5,22. Versuchsvorbereitung

Vor der Komplexierung sind folgende Lösungen bereitzustellen:

- 21) 30 ml der Ammoniummolybdatlösung 13) werden mit 8,4 ml $\frac{n}{2}$ wäßrige Salzsäure versetzt und mit Wasser auf ein Volumen von 40 ml aufgefüllt.
- 22) 25 ml der 32 %igen Salzsäure 11)
- 23) 25 ml der Chinolinlösung 12)
- 24) Für den Auflösungsvorgang wird ein 400 ml-Becherglas benötigt, das 9 ml der methanolischen Salzsäure 15) enthält.
- 25) Von dem zu untersuchenden Silicat werden in einen kleinen Porzellantiegel von 13 mm Durchmesser soviel eingewogen, daß die in der Probe enthaltene Menge an SiO_2 10 mg ausmacht. Zum Beispiel sind 10 mg SiO_2 in 28,7 mg Ca_2SiO_4 enthalten. Um die Silicatprobe vor der Feuchtigkeit und dem Kohlendioxid der Luft zu schützen, stellt man den Tiegel zweckmäßigerweise in ein Wäagegläschen.
Sollen Kieselsäurelösungen untersucht werden, so ist solch ein Volumen der Lösung abzupipettieren, das eine 10 mg SiO_2 entsprechende Menge an Kieselsäuren enthält.

5,23. Die eigentliche Durchführung der Komplexierungsmethode

In den Tiegel mit dem abgewogenen Silicat 25) wird ungefähr 0,8 ml absolutiertes Methanol gegeben, sodann wird der Tiegel mit einer Pinzette vorsichtig in das Becherglas 24) gestellt und das Silicat im Tiegel mittels eines dünnen Glasstabes in dem Methanol aufgeschlämmt. Diese Operation erfolgt unter Eiskühlung. Dann wird der Tiegel umgestoßen und durch beständiges Schwenken des Becherglases und Rühren des Inhaltes das Silicat genügend schnell gelöst. Im Falle des Dicalciummonosilicats dauert der Auflösungsvorgang 5 - 10 sec. Nach Beendigung der Auflösung - kenntlich am Klarwerden der Lösung - wird das Becherglas aus dem schmelzenden Eis herausgenommen, die Molybdänsäurelösung 21) in einem Schwung vorsichtig zugegeben und zugleich die Stoppuhr betätigt. Liegen statt fester Silicate Kieselsäurelösungen schon vor, so werden die abpipettierten und ausgewogenen Lösungsmengen so verdünnt, daß in 10 ml der verdünnten Lösung 10 mg SiO_2 enthalten sind. Dann wird umgehend die Molybdänsäurelösung zugegeben und die Stoppuhr in Gang gesetzt.

Den Komplexierungsvorgang beendet man durch Zugabe der Salzsäure 22). Nach frühestens 15 sec wird die Chinolinlösung 23) zur Ausfällung des gebildeten Molybdatokieselsäurekomplexes zugesetzt.

Nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln wird der entstandene Niederschlag in einem Porzellanfiltertiegel G 4 abgesaugt. Der Porzellanfiltertiegel hat gegenüber dem Glasfiltertiegel den Vorzug der dünneren Filterplatte; dadurch werden der Absauge- und der Waschvorgang beschleunigt und außerdem schlägt nachher beim Titrieren wegen der geringeren Laugenmenge, die in den Poren der dünneren Filterplatte Platz findet, der Indikator nicht sooft zurück.

Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mehrmals mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Hierbei ist darauf zu achten, daß der Niederschlag nicht trocken gesaugt wird, da er sonst zur Rissebildung neigt. Den Filtertiegel spült man sodann außen mit Wasser ab, stellt ihn in ein 600 ml-Becherglas, gibt ungefähr 120 ml Wasser, 10 ml 1 n Natronlauge und 5 Tropfen des Indikators 14) hinzu und bringt den Niederschlag mit Hilfe eines Magnetrührers in einigen Minuten in Lösung. Die überschüssige Natronlauge titriert man mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurück. Aus dem Verbrauch an Natronlauge errechnet sich die Menge an SiO_2 , die als Monokieselsäure mit der Molybdänsäure reagiert hat. 1 ml 1 n NaOH entspricht 2,504 mg SiO_2 .

6. Benutzte Geräte

Die Infrarotmessungen wurden mit dem Infrarot-Spektrophotometer Beckman-IR 7 ausgeführt.

Als Ultraschallquelle wurde der Ultraschall-Disintegrator GA 22/600 der Firma Lehfeldt und Co. verwendet.

7. Zusammenfassung

1. Mit der Molybdatreaktion wurde die Kondensation von Monokieselsäure untersucht und zwei Reihen von Kurven erhalten. Aus den Stehzeitkurven geht hervor, daß die Kondensation in allen untersuchten Lösungsmitteln verschieden schnell verläuft. Die Komplexbildungskurven zeigen, daß auch der Kondensationsgrad der sich bildenden Kieselsäuren überall verschieden ist. Größe des Kondensationsgrades und Kondensationsgeschwindigkeit verlaufen gleichsinnig. In Lösungsmitteln mit dem Dipolmoment um 1,8 Debye wurde ein gleichmäßiger Kondensationsverlauf beobachtet, in Lösungsmitteln mit einem etwa doppelt so großem Dipolmoment häufig erst eine schnelle, nach wenigen Stunden eine verhältnismäßig langsame Kondensation festgestellt. Für die Reaktion Monokieselsäure zu Dikieselsäure in einigen Lösungsmitteln sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet worden.

2. Im Infrarot-Absorptionsspektrum einiger Kieselsäuren wurde die Verschiebung von Banden mit fortschreitender Kondensation beobachtet. Diese Banden werden den Si-O -Valenzschwingungen der Kieselsäuren verschiedenen Kondensationsgrades zugeschrieben. Bei zahlreichen Lösungsmitteln sind Banden der Kieselsäurelösungen zu Absorptionsbereichen erweitert, die in einigen

Fällen so breit sind, daß fast die gesamte IR-Strahlung verschluckt wird. Überhaupt ist mit Fortschreiten der Kieselsäurekondensation eine Zunahme der Gesamtaborption zu erkennen.

3. Es wurde gezeigt, daß die Bildung einiger Alkalisilicate in Äthylenglykol über die Lösungsphase verläuft. Ein Natriumhydrogendisilicat sowie einige Kaliumsilicate konnten in glykolischer Lösung hergestellt und isoliert werden. Wegen seiner guten Lösungsmiteileigenschaften scheint die Verwendung von Glykol für die präparative Darstellung von Silicaten aussichtsreich zu sein.

8. Literaturverzeichnis

- 1) H. Funk u. R. Frydrych, Special Report 90, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Washington D.-C. 1966, S.284
- 2) R. Frydrych, Chem. Ber. 97,151 (1964)
- 3) H. Funk, Kolloid-Z. 184,154 (1962)
- 4) H. Funk, Z. f. Naturforschung 17b,199 (1962)
- 5) R. Willstätter, H. Kraut u. K. Lobinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 62,2027 (1929)
- 6) H. Kraut, Ber. dtsh. chem. Ges. 64,1709 (1931)
- 7) G. B. Alexander, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2887 (1953)
- 8) H. Funk u. R. Frydrych, Naturwissenschaften 49,419 (1964)
- 9) H. Staude, Phys.-chem. Taschenbuch I,1060, Leipzig 1945
- 10) W. Knop, Chem. Zentralblatt f. 1857 N. F. 2,691 u. 2,861
- 11) A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. f. anorg. allg. Chem. 101,238 (1912)

- 12) W. Asch, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 28,273 (1901).
Hier zahlreiche weitere Literaturangaben
- 13) M. Armand u. J. Berthoux, Analyt. Chim. Acta 8,510 (1953)
- 14) H. Bennett, W. G. Hawley u. R. P. Eardley, Transact. of
t. Brit. Ceram. Soc. 57,7 (1958)
- 15) E. Weitz, H.-G. Frank u. M. Giller, Z. f. anorg. u. allg.
Chem. 331,249 (1964)
- 16) E. Thilo, W. Wieker, u. H. Stade, Z. f. anorg. u. allg.
Chem. 340,261 (1965)
- 17) C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in d. org. Chem.
S.162, Weinheim 1969
- 18) R. Frydrych, Privatmitteilung
- 19) H. Siebert, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 275,225 (1954)
- 20) R. Pampuch, J. Białoskorski u. W. Ptak, Prace Kom. Nauk
Mineral. 14,7 (1968)
- 21) R. Forneris u. E. Funck, Z. Elektrochem. 62,1130 (1958)
- 22) H. Funk u. H. Stade, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 315,79
(1962)

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Funk durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Funk, danke ich für die Überlassung des Themas, für seine Unterstützung und für seine wertvollen Anregungen und Hinweise bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. I. Pernoll und ihrer Abteilung danke ich für die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. K. F. Jahr, möchte ich für die ständige materielle Unterstützung aus Mitteln des Institutes meinen Dank aussprechen.

Lebenslauf

Am 15. August 1932 wurde ich, Hansjürgen Willi Lipke, als Sohn des damaligen Mittelschullehrers Willi Lipke und seiner Ehefrau Wally geborene Spinner in Berlin geboren.

Nach dem Besuch verschiedener Schulen bestand ich am 11. März 1953 an der Georg-Herwegh-Schule die Reifeprüfung.

Seit SS 1953 studierte ich an der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin Chemie und daneben Mathematik. Am 3. Dezember 1958 bestand ich die Vorprüfung zur Diplomprüfung und am 18. Juni 1964 die Diplomhauptprüfung. Meine Diplomarbeit mit dem Titel "Darstellung von m-aminosubstituiertem Kristallviolett und Umsetzung dieser Verbindung" habe ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Seit Januar 1965 bin ich im Institut für Anorganische Chemie als Hilfsassistent, seit Oktober 1968 als wissenschaftlicher Assistent tätig. Seit dem 15. August 1966 bin ich verheiratet.

